



DANILO FORTI CARVALHO DE BENEDICTO

**BIOCARVÃO MODIFICADO COM BETA-CICLODEXTRINA
PARA REMOÇÃO DE SURFACTANTES DE MEIO AQUOSO**

**LAVRAS-MG
2023**

DANILO FORTI CARVALHO DE BENEDICTO

**BIOCARVÃO MODIFICADO COM BETA-CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO
DE SURFACTANTES DE MEIO AQUOSO**

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

Prof. Dr. Sérgio Scherrer Thomasi
Orientador

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS-MG
2023**

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

Benedicto, Danilo Forti Carvalho de.

Biocarvão modificado com Beta-ciclodextrina para remoção de surfactantes de meio aquoso / Danilo Forti Carvalho de Benedicto. - 2023.

107 p. : il.

Orientador(a): Sérgio Scherrer Thomasi.

Coorientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Química. 2. Química orgânica. 3. Físico-química de interfaces. I. Thomasi, Sérgio Scherrer. II. Ferreira, Guilherme Max Dias. III. Título.

DANILO FORTI CARVALHO DE BENEDICTO

**BIOCARVÃO MODIFICADO COM BETA-CICLODEXTRINA PARA REMOÇÃO
DE SURFACTANTES DE MEIO AQUOSO**

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

APROVADA em 06 de dezembro de 2023.
Dr. Sérgio Scherrer Thomasi, UFLA
Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, UFLA
Dr. Cléber Paulo Andrada Anconi, UFLA
Dr. Álvaro Javier Patiño-Agudelo, UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Scherrer Thomasi
Orientador

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS-MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pelo direcionamento, capacitação e por conceder a paciência e resiliência necessárias para enfrentar os desafios da vida acadêmica. Sendo o doador da vida e da capacidade de pensar, a Ele devo todas as minhas realizações.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e incentivaram.

Aos meus colegas (especialmente Shayani, Gabriela, Juliana e Marcela, que me acompanharam desde o início da graduação) pela amizade, ajuda e apoio nos momentos desafiadores. Com certeza a companhia delas tornou a jornada não só menos penosa, como mais feliz.

Ao Dr. Sérgio Scherrer Thomasi, meu orientador desde 2019, minha grande referência como professor e maior fonte de inspiração profissional. A ele devo praticamente todo o meu conhecimento de química orgânica.

Ao Dr. Guilherme Max Dias Ferreira por ter sido meu coorientador e pela inestimável ajuda e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho. Seu bom humor e prestatividade fizeram toda a diferença.

À Universidade Federal de Lavras, ao Instituto de Ciências Naturais (ICN), ao Departamento de Química (DQI) e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por terem me proporcionado uma formação de mais alta qualidade.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) e à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) pelas análises de MEV, EDS, FTIR e DTG. Agradeço também o professor Dr. Fabiano Magalhães pelo uso do espectrofotômetro UV-vis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao CNPq e à Fapemig pelo apoio financeiro.

MUITO OBRIGADO!!!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Ad astra per aspera

RESUMO

As cascas de café são o principal resíduo da produção de café no Brasil, representando cerca de 50% em massa dos grãos secos. O aproveitamento das cascas de café pode ser feito por meio da produção de biocarvões, que podem ser utilizados como adsorventes na remoção de contaminantes ambientais. Os surfactantes são uma classe de substâncias com propriedades exclusivas presentes em praticamente todos os produtos de limpeza e higiene pessoal. Devido à sua ampla aplicação, os surfactantes estão presentes em grande quantidade nos efluentes urbanos e industriais que, se não forem devidamente tratados, podem causar impactos negativos nos ecossistemas aquáticos. No presente trabalho biocarvões foram produzidos a partir de cascas de café (*in natura* ou pré-tratadas com ácido cítrico ou NaOH) por meio da pirólise a 400 °C por 1 hora com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os biocarvões foram posteriormente funcionalizados com β -ciclodextrina, utilizando glutaraldeído e epícloridrina como agentes de *crosslink*, e caracterizados por Espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), titulação condutimétrica e determinação do PCZ. Estudos de adsorção de cloreto de cetilpiridínio (CPC) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) foram realizados nos materiais produzidos. Os resultados de FTIR e Raman mostraram que os materiais apresentam baixa cristalinidade e presença de poucos grupos funcionais na superfície. As análises por MEV revelaram que os biocarvões produzidos a partir de biomassa pré-tratada com NaOH apresentam aumento de porosidade. Os estudos de adsorção demonstraram que a adsorção dos surfactantes é influenciada pelo pH do meio e atinge o equilíbrio após 24 horas de contato. Foi possível observar também um aumento da capacidade adsortiva de CPC para os biocarvões funcionalizados, com um q_e máximo experimental de 113 mg g⁻¹ em pH = 7 e 25°C. A adsorção de CPC foi favorecida com o aumento da temperatura, indicando que o processo é entropicamente dirigido. Entretanto, a adsorção de SDBS se mostrou desfavorável em todos os materiais avaliados.

Palavras-chave: Cascas de café. Adsorção. Cloreto de cetilpiridínio. Dodecilbenzenosulfonato de sódio.

ABSTRACT

Coffee husks constitute the primary residue of coffee production in Brazil, accounting for approximately 50% of the dry fruit mass. The utilization of coffee husks can be done through the production of biochar, which serves as an adsorbent material for the removal of environmental contaminants. Surfactants are a class of substances with unique properties found in almost all cleaning and self-care products. Due to their wide application, surfactants are present in large quantities in urban and industrial wastewater. If not properly treated, these wastewaters can have a negative impact on aquatic ecosystems. In this work, biochars were produced from coffee husks (either in their natural state or pre-treated with citric acid or NaOH) through pyrolysis at 400 °C for 1 hour, with a heating rate of 10 °C/min. The biochars were then functionalized with β -cyclodextrin using glutaraldehyde and epichlorohydrin as crosslink agents. The materials were characterized through infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), conductometric titration, and determination of the point of zero charge (PZC). Adsorption studies of cetylpyridinium chloride (CPC) and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) were performed on the produced materials. FTIR and Raman results indicated that the materials exhibit low crystallinity levels and few surface functional groups. SEM analyses revealed that biochars produced from NaOH-treated coffee husks have enhanced porosity. Adsorption assays demonstrated that surfactant adsorption is pH-influenced and reaches equilibrium after a 24-hour contact period. Additionally, an increase in the adsorptive capacity of CPC for the functionalized biochars was observed, with a maximum experimental q_e of 113 mg g⁻¹ at pH = 7 and 25 °C. CPC adsorption was favored at high temperatures, suggesting an entropy-driven process. However, SDBS adsorption was ineffective in all evaluated materials.

Keywords: Coffee husks. Adsorption. Cetylpyridinium chloride. Sodium dodecylbenzenesulfonate.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.1	Objetivos específicos	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1	Biocarvões.....	13
3.1.1	Principais aplicações dos biocarvões	15
3.1.2	Mecanismos de pirólise	16
3.2	Funcionalização de biocarvões	21
3.3	Adsorção	25
3.3.1	Cinética de adsorção	29
3.3.2	Isotermas de adsorção.....	33
3.3.2.1	Isoterma de Freundlich.....	34
3.3.2.2	Isoterma de Langmuir	35
3.3.2.3	Isoterma de Redlich-Peterson	36
3.3.2.4	Isoterma de Sips.....	37
3.3.3	Termodinâmica de adsorção	37
3.4	Surfactantes	39
3.4.1	Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS).....	42
3.4.2	Cloreto de hexadecilpiridínio (CPC)	43
3.5	β -ciclodextrina.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	Pré-tratamento da biomassa e síntese do biocarvão	45
4.2	Funcionalização dos biocarvões.....	46
4.3	Caracterização dos materiais adsorventes	46
4.3.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 46	
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.3.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	47

4.3.4	Espectroscopia Raman.....	47
4.3.5	Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	48
4.3.6	Determinação de grupos ácidos e básicos.....	48
4.4	Estudos de adsorção.....	49
4.4.1	Efeito do pH na capacidade adsortiva dos biocarvões	49
4.4.2	Cinética de adsorção	49
4.4.3	Isotermas de adsorção.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Produção e funcionalização dos biocarvões.....	50
5.2	Caracterização e escolha dos adsorventes	55
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 55	
5.2.2	Espectroscopia Raman.....	60
5.2.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	64
5.2.4	Ponto de carga zero (PCZ) e grupos ácidos e básicos	68
5.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS	69
5.3	Estudos de adsorção.....	72
5.3.1	Efeito do pH na adsorção de CPC e SDBS.....	72
5.3.2	Cinética de adsorção	75
5.3.3	Equilíbrio de adsorção	81
5.3.4	Termodinâmica de adsorção	86
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
	REFERÊNCIAS	93
	ANEXOS	102

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que se destaca no cenário internacional pelo seu potencial de produção agropecuária. As atividades agrícolas são responsáveis por grande parte do PIB brasileiro, com um valor bruto de produção estimado em R\$ 792 bilhões em 2021 (CNA, 2021). Uma agricultura tão ativa, entretanto, gera grandes quantidades de resíduos agrícolas, também chamados de biomassa, que são materiais de baixo valor econômico, aplicabilidade limitada e alto custo de descarte (TAG et al., 2016). Quando descartados de maneira inapropriada, tais resíduos sofrem degradação, gerando grandes quantidades de gases poluentes, como N_2O , SO_2 e CH_4 (HE, ZHANG e ZENG, 2019). Entre os principais produtos agrícolas brasileiros está o café, cultivado principalmente na região sudeste. Na verdade, o Brasil é responsável por cerca de 40% da produção mundial de café da variedade *Coffea arabica*. O principal resíduo da produção do café são as cascas, que podem corresponder a até 50% do peso dos grãos secos e ainda não possuem aplicação industrial consolidada, sendo muitas vezes descartadas incorretamente ou queimadas (SETTER et al., 2020).

Além disso, o aumento expressivo da produção agrícola nas últimas décadas, juntamente com o aumento do consumo de produtos industriais resultou na liberação de grandes quantidades de poluentes no ambiente, contaminando especialmente os ecossistemas aquáticos, o que justifica a urgente necessidade de desenvolvimento de novos materiais e técnicas que sejam eficientes na remoção de tais poluentes (ISAEVA et al., 2021). Entre os poluentes presentes nas águas residuais estão os surfactantes, também chamados de tensoativos, amplamente presentes nos efluentes industriais e domésticos. Os surfactantes são compostos orgânicos cuja estrutura química contém uma porção de natureza hidrofóbica e outra hidrofílica, o que confere propriedades únicas a essa classe de compostos, como a capacidade de reduzir a tensão interfacial da água, formar micelas e elevar a solubilidade de substâncias apolares em água (SHABAN et al., 2020).

A presença de surfactantes no meio ambiente apresenta sérios riscos para os ecossistemas, uma vez que tais substâncias possuem toxicidade para os organismos aquáticos. Além disso, estudos sugerem que a presença de surfactantes na água pode estar associada a problemas de desregulação endócrina em humanos (ABD EL-LATEEF et al., 2018; RENNERT, 1997). Diante deste contexto, encontrar maneiras eficientes de aproveitamento da biomassa gerada em grande quantidade nas atividades agrícolas para a produção de novos materiais funcionais com capacidade de atuarem em processos de remediação ambiental em ambientes contaminados por surfactantes é estratégico em vista de uma economia circular e sustentável.

A decomposição térmica da biomassa em atmosfera livre ou em baixa quantidade de oxigênio (pirólise), gerando um produto carbonáceo de elevada estabilidade denominado biocarvão, é uma rota para o desenvolvimento desses novos materiais. Os biocarvões são utilizados pela humanidade há milhares de anos e suas aplicações variam desde a produção de energia até seu uso no aumento de fertilidade do solo, aplicações na indústria metalúrgica, aplicações médicas e, mais recentemente, nos processos de remediação ambiental como adsorventes (TAG et al., 2016; WEBER e QUICKER, 2018).

Os biocarvões se destacam entre os materiais adsorventes pelo seu baixo custo de produção comparado aos carvões ativados, materiais mais usados em aplicações de larga escala, e por serem sustentáveis, uma vez que se originam de resíduos da agricultura (MEDEIROS et al., 2022). Além disso, as características superficiais dos biocarvões, como a presença de grupos funcionais diversos, conferem a esses materiais um potencial de adsorção amplo no que diz respeito à natureza do contaminante a ser removido. De fato, biocarvões têm se mostrado eficazes na remoção tanto de compostos inorgânicos, como íons metálicos, quanto de compostos orgânicos. Tal versatilidade tem motivado muitos estudos sobre biocarvões focados em remoção de poluentes nos últimos anos (MEDEIROS et al., 2022).

As propriedades interfaciais dos biocarvões, tais como porosidade, área superficial específica e grupos funcionais, podem ser moduladas de forma a melhorar a performance desses materiais como adsorventes. Entre as maneiras de otimização das propriedades interfaciais dos biocarvões está a funcionalização, que visa especificamente à modulação dos grupos funcionais na superfície dos biocarvões por meio de reações químicas (KUMAR et al., 2020). A química superficial dos biocarvões é bastante rica, o que abre espaço para formas diferentes de funcionalização. Uma busca na *Web of Science* utilizando os termos "*biochar*" e "*functionalization*" revela um número relativamente pequeno, porém crescente de publicações sobre o assunto nos últimos anos (Figura 1), o que revela o recente interesse da comunidade científica no estudo da possibilidade de otimização das propriedades dos biocarvões.

Figura 1 - Número de publicações sobre funcionalização de biocarvões.



Fonte: Web of Science (2023)

De fato, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes, bem como a sua modificação superficial, consiste num ativo campo de pesquisa na atualidade, sendo tema de diversos artigos de revisão presentes na literatura (GUL et al., 2021; GUSAIN et al., 2020; KAMRAN e PARK 2021; LI et al., 2022). Entre as metodologias de funcionalização de adsorventes com grande potencial de aplicação no tratamento de efluentes está o ancoramento de ciclodextrinas na superfície dos mesmos. Devido à capacidade das ciclodextrinas de formar complexos de inclusão com moléculas de baixo peso molecular, a sua presença em materiais adsorventes pode não apenas elevar a capacidade adsorptiva, mas também ampliar o leque de compostos passíveis de serem removidos do sistema (TIAN et al., 2021). Em suma, o uso de biocarvões funcionalizados consiste não apenas numa forma de aproveitamento de resíduos agrícolas, mas também numa contribuição promissora para a remediação da crescente problemática da poluição ambiental.

2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo funcionalizar biocarvões obtidos a partir da casca de café com β -ciclodextrina, utilizando glutaraldeído e epícloridrina como agentes de *crosslink*, para a remoção dos surfactantes dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e cloreto de cetilpiridínio (CPC) de meios aquosos.

2.1 Objetivos específicos

- Produzir biocarvões a partir da casca de café com alto teor de grupos oxigenados, realizar pré-tratamentos na biomassa pré-pirólise.
- Realizar a incorporação da β -ciclodextrina na superfície dos biocarvões de casca de café utilizando glutaraldeído e epícloridrina como agentes de *crosslink*.
- Realizar a caracterização dos biocarvões funcionalizados pelas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia Raman, análises químicas de determinação do ponto de carga zero (PCZ) e determinação do número de funções ácidas e básicas de superfície.
- Estudar a adsorção dos surfactantes dodecilbenzenosulfonato de sódio e cloreto de cetilpiridínio pelos materiais obtidos em diferentes condições de pH.
- Investigar a cinética, o equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos de adsorção dos surfactantes pelos materiais produzidos na melhor condição de pH obtida.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biocarvões

O biocarvão é um material carbonáceo produzido a partir da conversão termoquímica de biomassa em atmosfera inerte. O uso de biocarvões (do inglês *biochar*) tem origem com os povos indígenas da região amazônica, que produziam uma espécie de modificador de solo a partir da queima de resíduos agrícolas, no que ficou conhecido como "Terra Preta de Índio" (KUMAR et al., 2020; ISAEVA et al., 2021). Biocarvões podem ser obtidos a partir da biomassa fresca (como madeira e outros produtos de origem vegetal) ou mesmo a partir de resíduos agrícolas, industriais e urbanos, o que desperta o interesse da pesquisa ambiental, uma vez que os biocarvões são materiais renováveis, contam com produção pouco dispendiosa e apresentam uma alternativa sustentável para gestão de resíduos (ISAEVA et al., 2021).

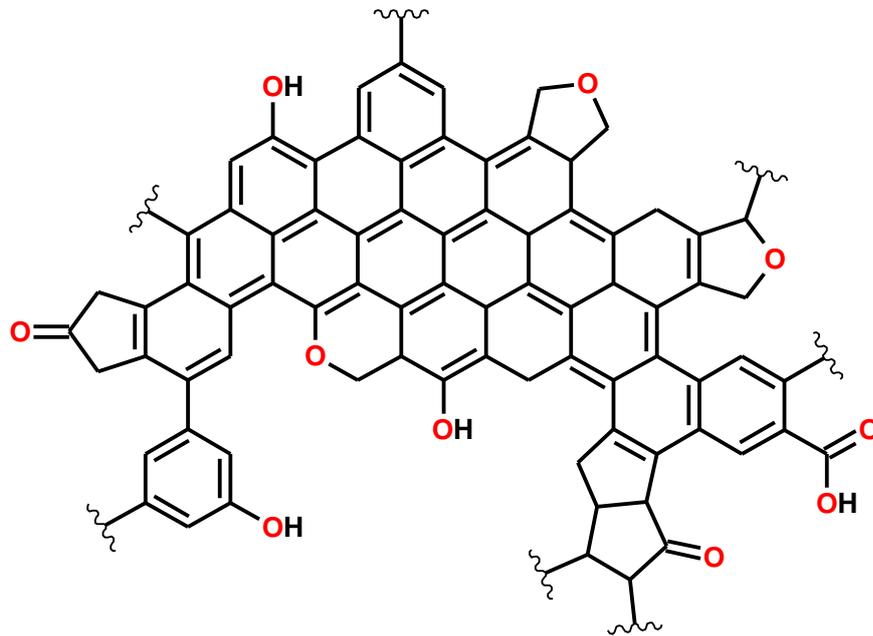
Os processos de síntese dos biocarvões incluem a pirólise e a carbonização hidrotérmica. A pirólise consiste no aquecimento, e conseqüente conversão termoquímica, da biomassa em atmosfera inerte (livre ou com baixo teor de O₂) a temperaturas que variam de 300 a 800 °C. Além do biocarvão, o processo de pirólise pode gerar CH₄, H₂, CO e bio-óleo. Já o biocarvão produzido a partir da carbonização hidrotérmica (chamado de hidrocarvão) é sintetizado em

água pressurizada a temperaturas de 180 a 250 °C. (KUMAR et al., 2020). Todavia, os biocarvões (principalmente aqueles produzidos por pirólise) geralmente possuem baixa área superficial, baixa porosidade e quantidade reduzida de grupos funcionais oxigenados em sua superfície, o que limita as suas aplicações como adsorventes. Assim, métodos de ativação e funcionalização são frequentemente empregados para melhorar suas propriedades físico-químicas (KUMAR et al., 2020).

A ativação do biocarvão é um processo utilizado para elevar a área superficial e a porosidade do material, gerando como produto o carvão ativado. A ativação pode ocorrer pela via física ou química. As metodologias de ativação física do biocarvão incluem i) ativação por vapor, na qual o vapor é inserido no reator de pirólise ao final da mesma, melhorando o desenvolvimento e a acessibilidade dos poros, e ii) a ativação com gás de purga, na qual um gás (ou mistura de gases) aquecido é adicionado ao sistema durante a pirólise ou em etapa posterior. Já a ativação química do biocarvão pode ocorrer por meio de tratamento com ácidos, bases ou impregnação de metais (MEDEIROS et al., 2022).

A composição química do biocarvão depende da matéria prima e das condições de pirólise, porém, de forma geral, os principais constituintes elementares desse material são o carbono, o hidrogênio e o oxigênio, sendo que temperaturas muito altas de pirólise tendem a elevar o teor de C e reduzir os teores de H e O no produto. Pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre, fósforo e metais também podem ocorrer, mas em menores proporções. A estrutura molecular do biocarvão é bastante complexa e conta, principalmente, com anéis aromáticos condensados, além de grupos éter, hidroxilas, grupos carbonílicos e ácidos carboxílicos (WEBER e QUICKER, 2018). Uma porção genérica da estrutura básica do biocarvão está representada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura básica do biocarvão.



Fonte: Do autor (2023).

3.1.1 Principais aplicações dos biocarvões

As propriedades adsorptivas dos biocarvões estão por trás de boa parte das suas aplicações. Nesse sentido, os biocarvões podem ser utilizados no tratamento de resíduos presentes na água, sendo capazes de remover diversos poluentes como metais tóxicos e compostos orgânicos de matrizes diversas. Os biocarvões também são utilizados na remediação ambiental em solos, adsorvendo (e, portanto, imobilizando) contaminantes (XIE et al., 2022). Além disso, é possível utilizar biocarvões na recuperação de nutrientes, particularmente nitrogênio e fósforo, presentes em resíduos. O nitrogênio e o fósforo estão entre os principais nutrientes das plantas e são constituintes dos fertilizantes. O fósforo é obtido de reservas minerais, sendo um recurso finito, e o nitrogênio em forma de amônia é produzido através do processo Haber-Bosch, que é energeticamente dispendioso. Portanto, a possibilidade de recuperação de nutrientes a partir de resíduos é extremamente atraente para a agricultura. Contudo, o uso de biocarvões para essa finalidade ainda carece de implementação em larga escala (SHAKOOR et al., 2021).

As aplicações do biocarvão não se limitam às suas propriedades adsorptivas. Os biocarvões também podem ser utilizados para elevar a fertilidade do solo, uma vez que possuem

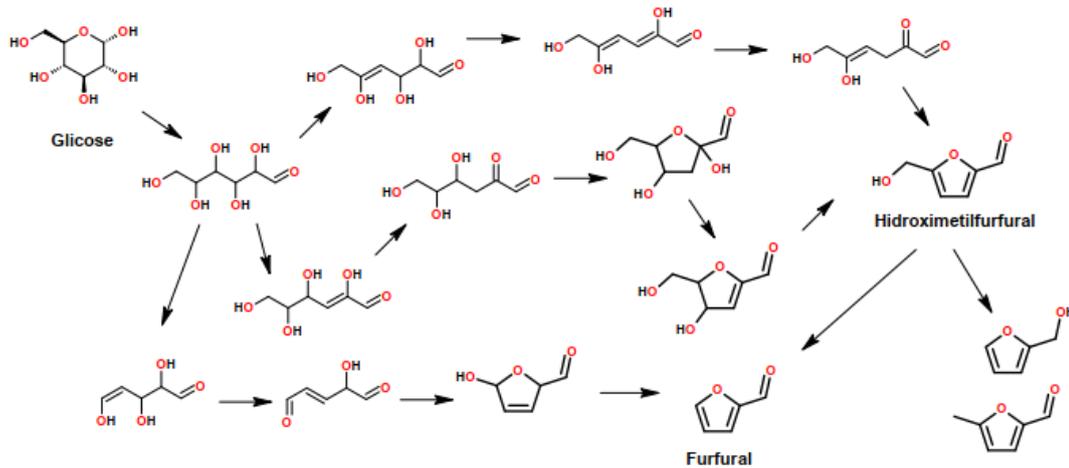
constituintes inorgânicos que podem servir como macro ou micronutrientes vegetais (mesmo sendo constituintes minoritários na composição total do material). Os grupos funcionais presentes nos biocarvões e nos biocarvões modificados são capazes de atuar como catalisadores ou mesmo suportes para catalisadores em diversos processos, como produção de biocombustíveis. Além disso, biocarvões também são utilizados no sequestro de carbono (por serem materiais com elevado teor de carbono e apresentarem grande estabilidade no solo), na produção de biogás, na constituição de alguns tipos de eletrodos, entre outras aplicações (XIE et al., 2022).

3.1.2 Mecanismos de pirólise

A produção mundial de biomassa é estimada em aproximadamente 100 bilhões de toneladas anuais, das quais grande parte consiste em materiais lignocelulósicos. Tais materiais incluem os resíduos de origem vegetal de forma geral, como madeira, folhas, cascas, bagaço, resíduos agrícolas, entre outros. A biomassa de natureza lignocelulósica é constituída principalmente por celulose (40-60% em massa), hemicelulose (15-30% em massa) e lignina (10-25% em massa), que em conjunto formam a estrutura das paredes das células vegetais, conferindo-lhes rigidez (WANG et al., 2017).

A celulose, polissacarídeo mais abundante do planeta, é uma macromolécula formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -1,4 e é um polímero cujo grau de polimerização (quantidade média de unidades de repetição por cadeia polimérica) varia de 9000 até 15000. As ligações glicosídicas da celulose, porém, são relativamente fracas, sofrendo clivagem rapidamente em altas temperaturas. A decomposição térmica da celulose ocorre em temperaturas de 300 a 390 °C, com taxa máxima de decomposição entre 330 e 370 °C, e possui um mecanismo complexo que inclui a formação de compostos voláteis (água, metano, metanol, gás carbônico) e moléculas orgânicas como o furfural e o hidroximetilfurfural (WANG et al., 2017; COLLARD e BLIN, 2014). Um esquema simplificado da conversão dos monômeros da celulose que ocorre durante a pirólise se encontra na Figura 3.

Figura 3 - Esquema simplificado da conversão dos monômeros da celulose durante a pirólise.

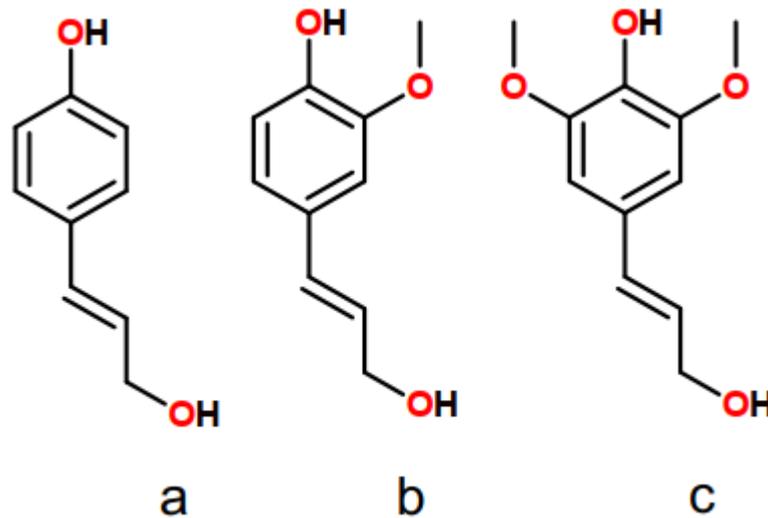


Fonte: do autor (2023).

A hemicelulose, ao contrário da celulose, é um heteropolissacarídeo formado por unidades de diferentes açúcares, tais como glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, entre outros. Além disso, a hemicelulose forma cadeias ramificadas e apresenta grau de polimerização de 200, em média. Devido a sua natureza heterogênea a hemicelulose apresenta um comportamento mais complexo durante a pirólise, com formação de diversos subprodutos. A sua decomposição também se inicia em temperaturas ligeiramente inferiores às da decomposição da celulose, entre 200 e 350 °C, com taxa máxima de decomposição em aproximadamente 310 °C (WANG et al., 2017; COLLARD e BLIN, 2014).

A lignina é uma macromolécula altamente ramificada constituída por três unidades básicas de fenilpropanóis (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico), esquematizadas na Figura 4. As unidades básicas da lignina podem estar ligadas de diversas formas possíveis por meio de ligações do tipo éter e ligações C-C, formando uma rede bastante complexa e heterogênea (WANG et al., 2017).

Figura 4 - Unidades básicas da lignina: a) álcool p-cumarílico, b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico.



Fonte: Do autor (2023).

A pirólise da lignina pode ser dividida em três etapas básicas que ocorrem de maneira sucessiva acompanhando o aumento da temperatura. A primeira etapa consiste na desidratação e ocorre em temperaturas inferiores a 200 °C, nas quais ocorre a perda de compostos voláteis, como a água. Nessa etapa também se iniciam outras reações tais como descarboxilação, desmetoxilação e desmetilação. A segunda etapa, denominada pirólise ativa, ocorre entre 200 e 450 °C e consiste na principal e mais caótica fase da pirólise. Nessa etapa ocorrem diversas clivagens homolíticas entre as unidades de lignina, formando uma grande quantidade de radicais livres diversos que podem reagir entre si, dando origem a novos grupos funcionais e ligações químicas inexistentes na lignina original, elevando a complexidade estrutural do material. Além das reações radiculares, rearranjos intramoleculares e reações pericíclicas também ocorrem nessa etapa. Por fim, a terceira etapa da pirólise, a pirólise passiva, ocorre principalmente em temperaturas superiores a 450 °C. Durante essa etapa os resíduos da lignina sofrem reações mais lentas nas quais ocorre a decomposição dos grupos funcionais remanescentes da segunda etapa, bem como a polimerização de tais resíduos, dando origem a uma estrutura primariamente formada por anéis aromáticos condensados (semelhante ao grafite) (LENG et al., 2022; KAWAMOTO, 2017). Algumas das reações que ocorrem durante a pirólise da lignina se encontram de forma simplificada nas Figuras 5, 6 e 7. A pirólise da lignina,

especialmente a sua segunda etapa, justificam a presença dos grupos funcionais oxigenados no biocarvão, quando este é produzido em temperaturas mais baixas.

Figura 5 - Esquema simplificado das reações que ocorrem na pirólise da lignina (parte 1)
(continua).

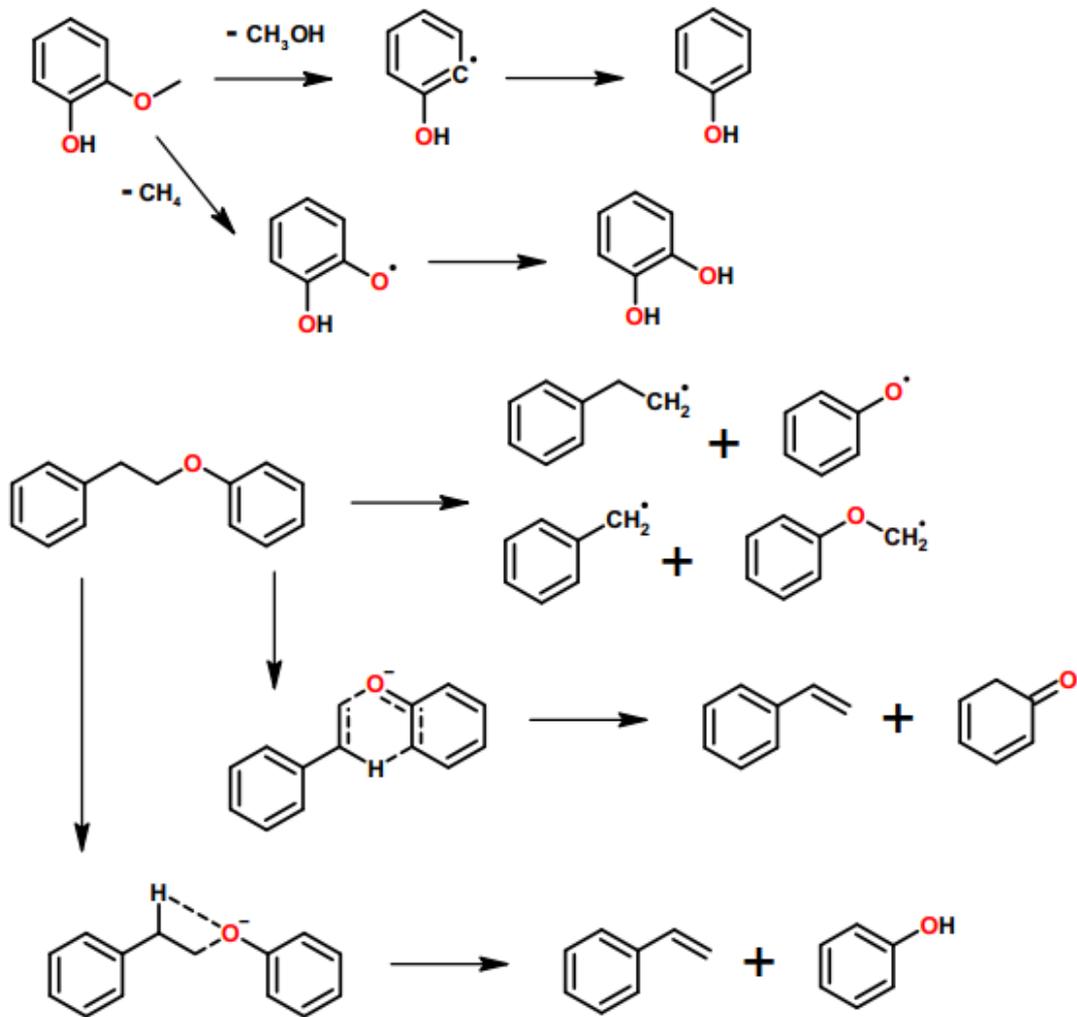
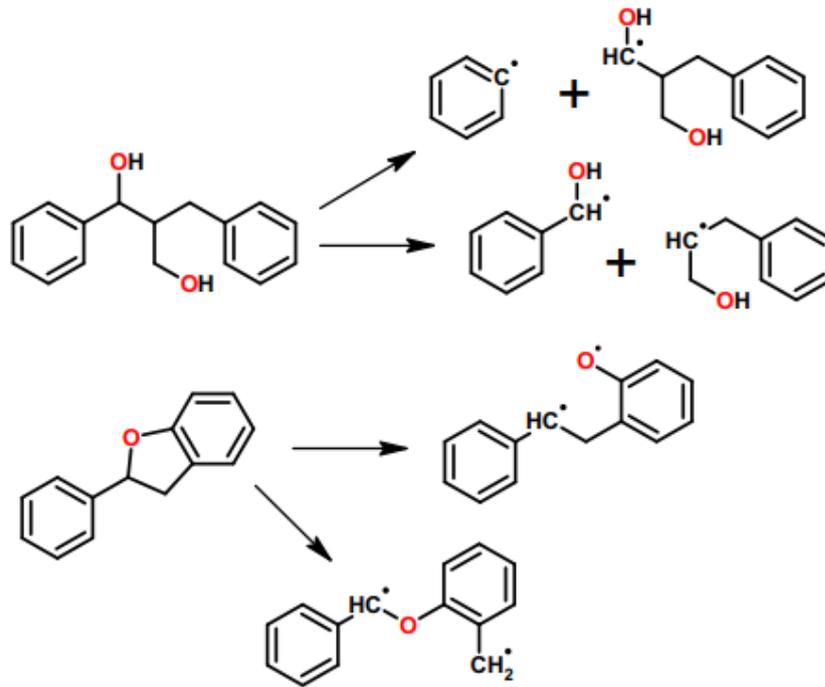
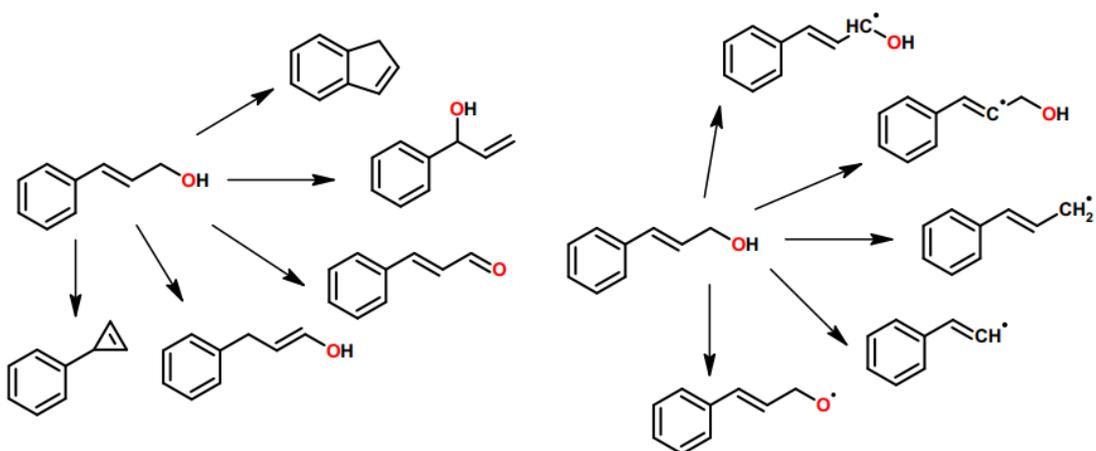


Figura 5 - Esquema simplificado das reações que ocorrem na pirólise da lignina (parte 1) (conclusão).



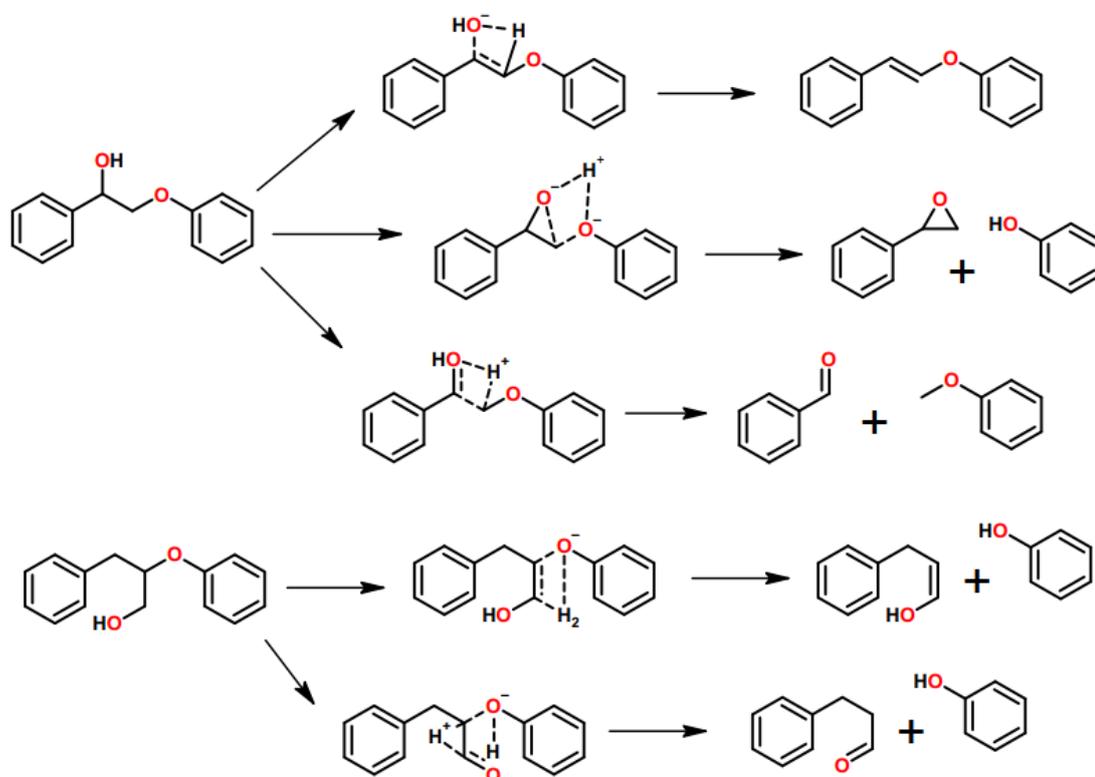
Fonte: Do autor (2023).

Figura 6 - Esquema simplificado das reações que ocorrem na pirólise da lignina (parte 2).



Fonte: Do autor (2023).

Figura 7 - Esquema simplificado das reações que ocorrem na pirólise da lignina (parte 3).



Fonte: Do autor (2023).

3.2 Funcionalização de biocarvões

Os processos de ativação de biocarvões, com frequência, são dispendiosos e consomem grandes quantidades de energia. Além disso, os processos de ativação química em geral utilizam compostos perigosos (como ácidos inorgânicos), tornando a ativação um tanto quanto desafiadora e elevando os custos do produto final (LONAPPAN et al., 2020). Sendo assim, uma alternativa promissora aos processos de ativação é a funcionalização de superfície. A funcionalização dos biocarvões consiste em processos químicos que adicionam e/ou modelam os grupos funcionais presentes na superfície do material. Tais grupos funcionais são, em grande parte, responsáveis pelas propriedades do biocarvão, atuando em processos químicos, como catalisadores, suportes de catalisadores, sítios de adsorção, entre outros (KUMAR et al., 2020).

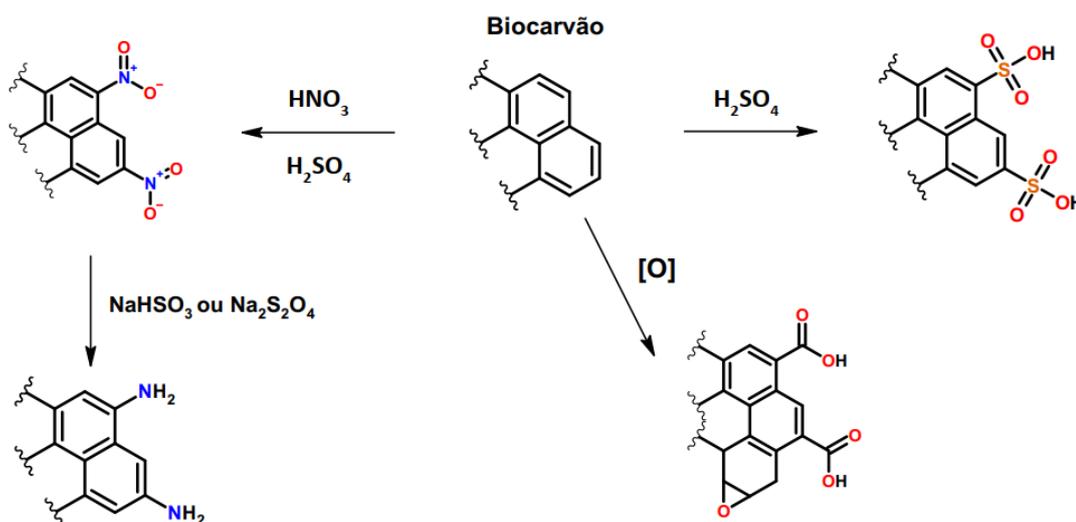
Entre as metodologias mais utilizadas para funcionalização de biocarvões estão as reações de oxidação, em geral promovidas por soluções concentradas de HNO_3 , que elevam o teor de grupos carboxila e outros grupos funcionais oxigenados na superfície dos biocarvões

por meio de reações radicalares. Tais processos, todavia, requerem bastante tempo, altas concentrações de ácido nítrico e também tendem a alterar a morfologia e a estrutura dos poros do material (IBRAHIM et al., 2021). No entanto, biocarvões oxidados por HNO_3 apresentam melhor capacidade adsorptiva de íons, como Cu(II) e Zn(II) , e também de NH_3 , com o pH devidamente ajustado (GUIMARÃES et al., 2018; PAIVA et al., 2019). A oxidação de biocarvões também pode ser conduzida com outros agentes oxidantes, como H_2SO_4 , HCl e H_2O_2 (CAGLAR et al., 2018; FAHEEM et al., 2018).

Além das reações de oxidação, os biocarvões podem ser submetidos a reações específicas capazes de acrescentar grupos funcionais sulfurados ou nitrogenados na superfície do material. A funcionalização de biocarvões com grupos sulfurados tem sido utilizada como uma maneira bastante comum de otimizar a sua capacidade de adsorver mercúrio de águas residuais (HSU et al., 2021; XIA et al., 2019). Nesse sentido, a reação de biocarvões com H_2SO_4 , a fim de incorporar grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ em sua superfície por meio de substituição eletrofílica aromática consiste numa das formas mais simples e comuns de incorporação de grupos sulfurados (KUMAR et al., 2020).

A funcionalização de biocarvões com grupos nitrogenados tem recebido muita atenção da comunidade científica devido à ampla variedade de aplicações. Os biocarvões enriquecidos com grupos funcionais nitrogenados apresentam melhora na adsorção de poluentes, como Ni , Cd , azul de metileno, medicamentos, CO_2 , entre outros (CHATTERJEE et al., 2019). Os métodos mais simples são a reação direta com amônia e a nitração seguida por redução. A reação com amônia é realizada num forno em forma de tubo, onde o biocarvão é aquecido na presença de N_2 . Após atingir a temperatura apropriada, o N_2 é substituído por NH_3 e ocorre a formação de grupos como $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, piridina, aminas quaternárias, pirrol, entre outros na superfície do biocarvão (BAMDAD et al., 2018; CHATTERJEE et al., 2019). Já a nitração seguida de redução ocorre por meio da reação inicial do biocarvão com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 para promover a nitração dos anéis aromáticos. A adição posterior de um agente redutor, como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou NaHSO_3 , promove a redução dos grupos nitro a grupos amina (BAMDAD et al., 2018; CHATTERJEE et al., 2019). Um esquema apresentando as reações mais simples empregadas na funcionalização de biocarvões encontra-se na Figura 8.

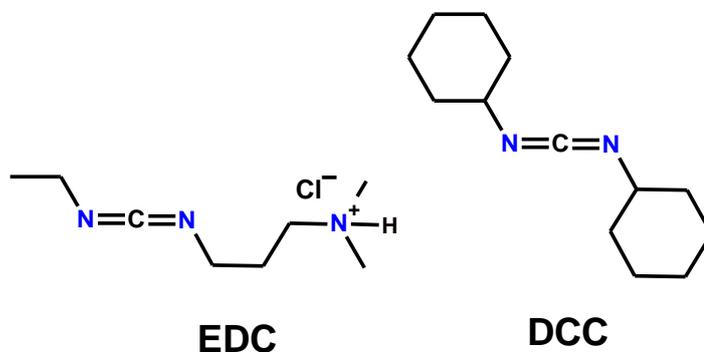
Figura 8 - Principais reações de funcionalização de biocarvões



Fonte: Do autor (2023)

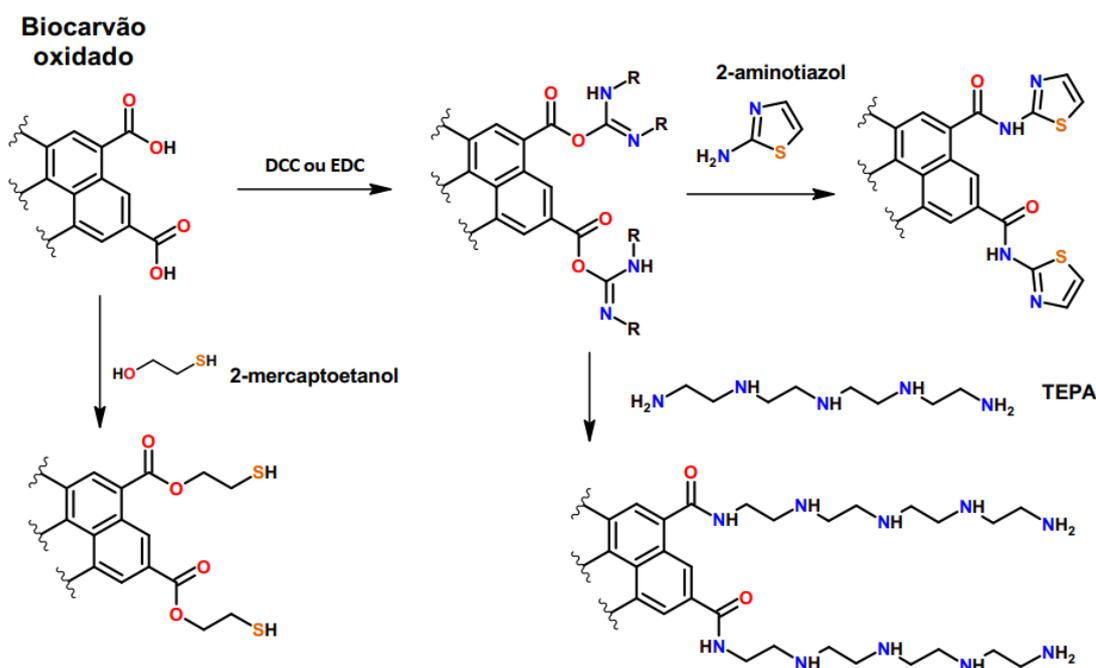
Após processos que envolvam etapas de oxidação do biocarvão, que elevam seu teor de grupos $-\text{COOH}$, é possível ainda prosseguir com a funcionalização promovendo reações específicas nos grupos ácidos carboxílicos, tais como a esterificação com 2-mercaptoetanol (KOKKINOS et al., 2021). Entretanto, os grupos COOH possuem, em geral, baixa reatividade, sendo muitas vezes necessário uma etapa de pré-ativação dos grupos carboxila com N,N-dicicloexilcarbodiimida (DCC) ou N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC) (Figura 9), o que facilita reações de substituição nucleofílica acíclica no derivado de ácido carboxílico resultante. Dessa forma, é possível acoplar moléculas como tetraetilenopentamina (TEPA) e 2-aminotiazol na superfície dos biocarvões, melhorando assim a capacidade adsortiva de CO_2 e íons metálicos, como Pb(II) e Hg(II) , respectivamente (WALY et al., 2021; CHATTERJEE et al., 2018). Um esquema das reações realizadas nos grupos COOH de biocarvões oxidados se encontra na Figura 10.

Figura 9 - Estruturas da N,N-dicicloexilcarbodiimida (DCC) e da N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC)



Fonte: Do autor (2023).

Figura 10 - Reações de funcionalização em biocarvões oxidados.



Fonte: Do autor (2023).

Além da inserção de grupos funcionais orgânicos por meio de reações químicas específicas, a modificação superficial de biocarvões pode ocorrer por meio da impregnação de metais ou compostos inorgânicos de metais. Nesse sentido, a impregnação de ferro e seus compostos (como a magnetita) na estrutura dos biocarvões, em especial, tem atraído a atenção da comunidade científica, principalmente devido à produção dos biocarvões magnéticos. Os biocarvões magnéticos apresentam diversas características que os tornam atraentes, como a

maior facilidade de separação e melhora na capacidade adsortiva de íons metálicos. Além disso, a magnetização dos biocarvões é capaz de alterar a área e carga superficiais dos biocarvões (DONG et al., 2022).

A modificação de biocarvões com hidróxidos metálicos, tais como $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ e $Ca(OH)_2$, apresenta potencial para recuperação de fosfato de águas residuárias. Nesse caso a impregnação de cristais dos hidróxidos metálicos pode ser feita por meio da reação do biocarvão com sais dos metais em meio alcalino (pH 10) ou então pelo pré-tratamento da biomassa com sais dos metais seguida da pirólise com calcinação dos metais, gerando os óxidos e hidróxidos metálicos (BUATES et al., 2020; CHOI et al., 2019).

A impregnação de estruturas moleculares maiores, tais como as ciclodextrinas, na superfície de biocarvões também é possível. O acoplamento da β -ciclodextrina em biocarvões, porém, exige o emprego de algum agente de *crosslink*, como o glutaraldeído ou a epícloridrina, e é capaz de elevar substancialmente a capacidade adsortiva do material. Biocarvões modificados com β -ciclodextrina apresentaram desempenho superior na adsorção de Pb(II) e bisfenol A (inclusive adsorção simultânea dos dois contaminantes) em meios aquosos quando comparado à adsorção com biocarvões não modificados (QU et al., 2020; ZHAO et al., 2019).

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno no qual a proporção relativa de uma espécie química fica espontaneamente maior na interface do que nas fases que formam aquela interface. O processo de adsorção é uma das principais formas de reduzir o excesso de energia livre de Gibbs da região de interface de um sistema (MYERS, 1999). Por se tratar de um processo de transferência de fase, a adsorção se tornou um dos métodos mais utilizados de remoção de contaminantes de meios aquosos, sendo amplamente utilizada na indústria para remoção de poluentes de seus efluentes e também no tratamento de águas (NASCIMENTO et al., 2014).

As origens termodinâmicas da adsorção se baseiam no fato de que grandes áreas interfaciais acarretam grandes valores de excesso de energia associados à região de interface e, portanto, desestabilizam energeticamente o sistema. Pela descrição de Gibbs (1878) da termodinâmica de interfaces, um sistema multifásico pode ser tratado matematicamente como se a interface, enquanto região tridimensional, pudesse ser desconsiderada e as alterações nas propriedades termodinâmicas do sistema decorrentes da presença da interface são computadas em termos de “propriedades de excesso” atribuídas a um plano divisor denominado “superfície

divisória de Gibbs”. (MYERS, 1999). Nessa configuração hipotética, o volume da interface é nulo e o volume do sistema é a soma dos volumes das fases.

Considerando um sistema formado por duas fases α e β e um componente “i” presente em uma ou ambas as fases, é possível descrever a quantidade total de substância de “i”, n_i , presente no sistema em função da concentração de “i” em cada fase, C_i^α e C_i^β , e do volume, V_α e V_β , de cada fase (Equação 1):

$$n_i = (C_i^\alpha V_\alpha + C_i^\beta V_\beta) \quad (\text{Eq. 1})$$

Para obter o número de mols de “i” em excesso na região de interface (n_i^σ) basta subtrair o número de mols de “i” presente em cada fase do valor total n_i , como mostra a Equação 2:

$$n_i^\sigma = n_i - (C_i^\alpha V_\alpha + C_i^\beta V_\beta) \quad (\text{Eq. 2})$$

Ao dividir n_i^σ pela área interfacial A pode-se definir a grandeza denominada número de mols de excesso interfacial específico ou simplesmente excesso interfacial específico de i (Γ_i):

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (\text{Eq. 3})$$

Pela equação fundamental de Gibbs, temos:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{\alpha\beta} \gamma^{\alpha-\beta} dA^{\alpha\beta} \quad (\text{Eq. 4})$$

em que γ é a tensão interfacial, S é a entropia, T é a temperatura, P é a pressão, μ_i é o potencial químico de i e o último termo ao lado direito da igualdade corresponde à energia livre de Gibbs de excesso. O somatório duplo se estende para todas as fases e componentes e o somatório simples para todas as interfaces do sistema. Para um sistema contendo apenas duas fases:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \gamma dA \quad (\text{Eq. 5})$$

Na condição de equilíbrio material, o potencial químico do componente “i” em cada fase é o mesmo (Equação 6). Assim, a Equação 7 fornece a variação de energia livre de Gibbs do sistema na condição de equilíbrio de fase estabelecido:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i \quad (\text{Eq. 6})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (\text{Eq. 7})$$

em que o somatório agora se estende apenas para os componentes do sistema e não para as fases e dn_i é a variação de número de mols de “i” no sistema. Sendo a energia livre de Gibbs uma propriedade extensiva:

$$dG^\sigma = dG - dG^\alpha - dG^\beta \quad (\text{Eq. 8})$$

em que G^α , G^β e G^σ são as energias livre de Gibbs das fases α , β e da interface. As variações dG^α e dG^β para cada fase são dadas por equações análogas à Equação 7 de tal forma que, após substituição na Equação 8, obtém-se a Equação 9:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dP + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (\text{Eq. 9})$$

Pelo modelo de Gibbs, o volume da região de interface, V^σ , é considerado nulo. Portanto, à temperatura constante:

$$dG^\sigma = \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (\text{Eq. 10})$$

Para um sistema em equilíbrio e de composição fixa é possível definir dois estados: um estado hipotético 1 no qual a área interfacial é nula e um estado 2 que representa o sistema real sob investigação. Dessa forma, podemos integrar a Equação 10 para obter:

$$\int_1^2 dG^\sigma = \int_1^2 \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \int_1^2 \gamma dA \quad (\text{Eq. 11})$$

$$G^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma + \gamma A \quad (\text{Eq. 12})$$

Tomando a diferencial total de G^σ , obtém-se:

$$dG^\sigma = \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i + \gamma dA + A d\gamma \quad (\text{Eq. 13})$$

Igualando as equações 10 e 13, tem-se:

$$\sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA = \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i + \gamma dA + A d\gamma \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\sum_i n_i^\sigma d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (\text{Eq. 15})$$

$$A d\gamma = - \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (\text{Eq. 16})$$

$$d\gamma = - \sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i \quad (\text{Eq. 17})$$

Pela definição apresentada na Equação 3, obtém-se a chamada equação (ou isoterma) de adsorção de Gibbs, descrita pela Equação 18:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{Eq. 18})$$

A equação de adsorção de Gibbs permite concluir que, se o componente “i” se concentra na região de interface ($\Gamma_i > 0$) então a tensão interfacial é reduzida. Assim, para sistemas a T e P constantes, uma redução no valor de γ resulta numa redução do valor da energia livre de Gibbs

de excesso do sistema (caso a área interfacial não possa ser alterada), tornando o processo espontâneo. Em suma, para sistemas envolvendo grandes interfaces sólido-líquido (onde A assume valor praticamente fixo com o tempo), o fenômeno de adsorção contribui para a redução no conteúdo de energia livre de Gibbs do sistema (MYERS, 1999; MORTIMER, 2008). Do ponto de vista molecular, a adsorção ocorre devido à interação do adsorvato com o adsorvente por meio de um sítio de ligação, que em geral é um grupo funcional presente na superfície do adsorvente. A natureza da interação entre o adsorvato e os grupos funcionais do adsorvente (sítios de adsorção), em termos de energia, irá determinar se a adsorção é química ou física (NASCIMENTO et al., 2014). Nesse sentido, a adição e/ou modificação dos grupos funcionais superficiais tem o potencial de influenciar de forma direta o processo de adsorção e, conseqüentemente, a performance do material como um adsorvente.

3.3.1 Cinética de adsorção

A adsorção é um fenômeno dinâmico, cuja extensão varia no tempo. Nesse sentido, a cinética de adsorção expressa a taxa de remoção de um adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. A primeira etapa da adsorção é a difusão das moléculas do adsorvato na fase fluida até que as elas cheguem à superfície do filme líquido do adsorvente. Em seguida ocorre a etapa de passagem através do filme líquido, ou seja, as moléculas do adsorvato atingem a região de interface sólido-fluido. Se o material for poroso ocorre uma etapa subsequente de difusão intraporto, seguida da etapa final na qual as moléculas do adsorvato interagem com os grupos de superfície do adsorvente (sítios de adsorção) (NASCIMENTO et al., 2014).

Considerando o processo cinético de adsorção, representado pela Equação 19, na qual A é o adsorvato em solução, n é o coeficiente estequiométrico e a é o número de sítios de adsorção B vazios:



Uma descrição geral da cinética do processo de adsorção pode ser obtida pela Equação 20:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a C_t (1 - q_t) - k_d q_t \quad (\text{Eq. 20})$$

onde q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida, k_a e k_d são as constantes de adsorção e dessorção, respectivamente, e C_t (mgL^{-1}) é a concentração de adsorvato na fase líquida no instante t . A concentração C_t pode ser expressa como:

$$C_t = C_0 - \beta\theta \quad (\text{Eq. 21})$$

em que:

$$\beta = \frac{mq_m}{V} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_m} \quad (\text{Eq. 23})$$

onde θ ($0 \leq \theta \leq 1$) é a fração de recobrimento da superfície do adsorvente, q_m (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva máxima, m (g) é a massa do adsorvente e V é o volume de solução. Reorganizando a Equação 20, obtém-se:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a(C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d\theta \quad (\text{Eq. 24})$$

A variação da quantidade de adsorvato adsorvida em função do tempo, q_t (mg g^{-1}), pode ser expressa por meio de diferentes modelos matemáticos, sendo os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem (PPO e PSO, respectivamente) os mais comuns (GUO, WANG, 2019). O modelo PPO descreve o processo de adsorção obedecendo uma cinética de primeira ordem, assumindo $C_0 \gg \beta\theta$.

Nesse sentido, os pressupostos teóricos do modelo PPO incluem: i) no início do processo de adsorção a fração de sítios ocupados tende a zero, ii) existem poucos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente e iii) a concentração inicial de adsorvato em solução é elevada. Tais suposições possibilitam negligenciar o termo $\beta\theta$ na Equação 23 (GUO, WANG, 2019). Assim, é possível desenvolver a Equação 24 e obter uma equação diferencial (Equação 25):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 25})$$

onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no estado de equilíbrio, k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem e t é o tempo de contato. Integrando a Equação 25 em função do tempo na condição inicial de que $q_t = 0$ quando $t = 0$, obtemos a equação não linearizada do modelo PPO (LAGERGREN, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. 26})$$

O modelo PSO é obtido quando o termo $\beta\theta$ na Equação 24 não puder ser desprezado, ou seja, quando a concentração inicial de adsorvato é baixa ou a porcentagem de remoção de A na solução é alta. Dessa forma, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 27})$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. Integrando a Equação 27 em função do tempo na condição inicial de que $q_t = 0$ quando $t = 0$, obtemos a equação não linearizada do modelo PSO (BLANCHARD et al., 1984):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{Eq. 28})$$

Assim, os pressupostos teóricos do modelo PSO incluem: i) a fração de sítios ocupados aumenta em função do tempo, ii) o adsorvente conta com um grande número de sítios de adsorção e iii) a concentração inicial de adsorvato é baixa (GUO e WANG, 2019). Além disso, tanto o modelo PPO quanto o modelo PSO assumem que não há interação entre as moléculas de adsorvato nos sítios de adsorção (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

Outro modelo cinético bastante utilizados em sistemas de adsorção é o modelo de Elovich (Equação 29), obtido inicialmente para descrever a adsorção de gases em sólidos. Posteriormente, as aplicações do modelo foram estendidas para sistemas sólido-líquido.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-Bq_t} \quad (\text{Eq. 29})$$

onde α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e B (mg g^{-1}) é a constante de dessorção. Integrando a Equação 29, obtém-se a forma não linearizada da equação de Elovich (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + \alpha B t) \quad (\text{Eq. 30})$$

Ao contrário dos modelos PPO e PSO, o modelo de Elovich assume que as moléculas de adsorbato interagem entre si nos sítios de adsorção e que a energia de adsorção aumenta linearmente com o aumento do grau de recobrimento da superfície (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

Os modelos PPO, PSO e Elovich são modelos cinéticos que assumem que adsorção em si é a etapa mais lenta do processo (etapa determinante da velocidade de reação), enquanto as demais etapas ocorrem de maneira rápida. Entretanto, existem modelos cinéticos que assumem outras etapas do processo como sendo as mais lentas. Por exemplo, os modelos difusionais assumem a difusão como a etapa mais lenta do processo de adsorção (LARGITTE e PASQUIER, 2016). Entre esses modelos se destaca o modelo de difusão intrapartícula, também chamado de modelo de Weber-Morris (Equação 31):

$$q_t = k_{di} \sqrt{t} + C \quad (\text{Eq. 31})$$

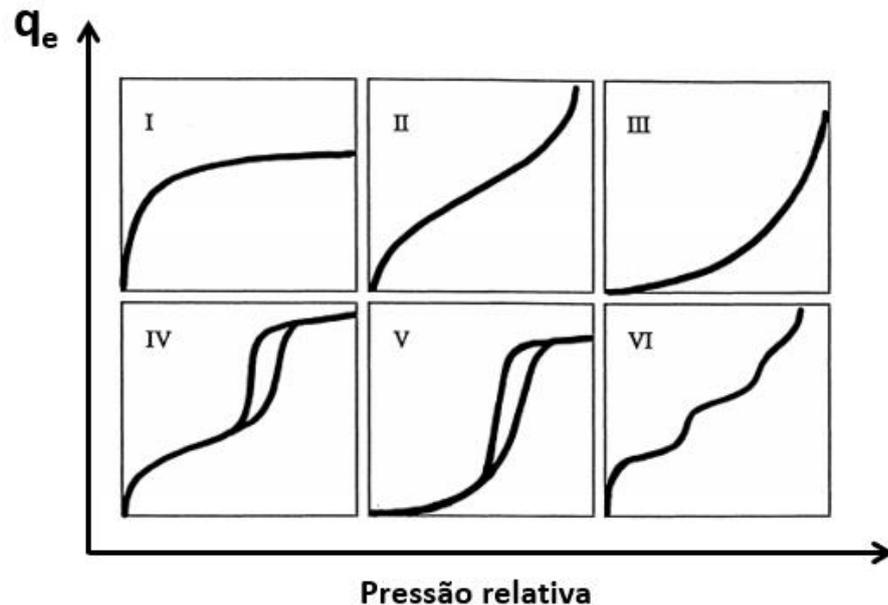
onde k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) é a constante de velocidade da difusão intrapartícula e C é uma constante associada à espessura da camada limite ao redor da partícula de adsorbente. Se a curva de q_t em função de \sqrt{t} resultar numa reta com $C = 0$ é possível concluir que o processo é controlado exclusivamente pela etapa de difusão intrapartícula. Porém, se o ajuste linear fornecer $C > 0$, então ambas as etapas de difusão no filme líquido e difusão intrapartícula são considerados determinantes da velocidade do processo. Frequentemente, a curva de q_t em função de \sqrt{t} apresenta múltipla linearidade, indicando as diferentes etapas do mecanismo de adsorção que são importantes na determinação da velocidade de adsorção (SVILOVIC et al., 2010; VALDERRAMA et al., 2008).

3.3.2 Isotermas de adsorção

Um dos dados mais importantes para a compreensão de processos adsorptivos é a informação sobre o equilíbrio termodinâmico, obtida por meio das isotermas de adsorção (curvas da quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e , em função da concentração de equilíbrio do adsorvato, C_e). Uma isoterma de adsorção descreve a performance de um adsorvente nas condições de equilíbrio a temperatura constante e é obtida pelo contato entre o adsorvente e o adsorvato por um período suficiente para garantir o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção, descrito pela isoterma, pode variar em função de fatores como pH, força iônica e temperatura. A obtenção de isotermas de adsorção apresenta grande utilidade no desenvolvimento de sistemas adsorptivos industriais e também na caracterização de materiais porosos (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

Originalmente os sistemas de adsorção investigados consistiam em sistemas sólido-gás, nos quais a adsorção de gases em materiais sólidos era avaliada. O estudo da interação entre diferentes adsorventes e adsorvatos em fase gasosa possibilitou a classificação do formato apresentado pelas isotermas em diferentes categorias (Figura 11). As isotermas do tipo I contam com um patamar horizontal indicando a saturação superficial do adsorvente e são geralmente utilizadas para descrever sólidos microporosos. As isotermas dos tipos II e III descrevem a adsorção em sólidos macroporosos com interações adsorvato-adsorvente fortes e fracas, respectivamente. As isotermas dos tipos IV e V descrevem a adsorção em mono ou multicamadas de adsorvatos passíveis de sofrerem condensação capilar nos poros do adsorvente. Por fim, a isoterma do tipo VI descreve a adsorção em multicamadas sequenciais do adsorvato (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; DONOHUE e ARANOVICH, 1998).

Figura 11 - Classificação IUPAC das isotermas de adsorção gás-sólido.



Fonte: Adaptado de Donohue e Aranovich, 1998.

Embora originalmente descritas para sistemas sólido-gás, os tipos de isotermas e as suas considerações podem ser estendidas e adaptadas para sistemas sólido-líquido. Além da classificação IUPAC, Giles e colaboradores propuseram uma nova classificação das isotermas em classes S, L, H e C (com subclasses I, II, III, IV, V e VI), com características próprias (GILES et al., 1974). Ao longo dos anos muitos modelos matemáticos foram formulados com o intuito de descrever o fenômeno da adsorção no estado de equilíbrio termodinâmico, além de fornecer informações sobre os mecanismos de adsorção, propriedades da superfície do adsorvente, grau de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, entre outros (FOO e HAMEED, 2010).

3.3.2.1 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros modelos matemáticos formulados para descrever o fenômeno da adsorção e é de natureza empírica. Nesse modelo, a superfície do adsorvente é considerada como sendo de natureza heterogênea, com sítios e energias de adsorção variando entre si. Matematicamente, a isoterma de Freundlich pode ser expressa por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 32})$$

onde K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{Lg}^{-1})^n$) é a constante de Freundlich e n é um parâmetro adimensional que expressa a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. De forma geral, se $0 < 1/n < 1$, a adsorção é considerada favorável e se $1/n > 1$ a adsorção é considerada desfavorável (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; FREUNDLICH, 1906).

3.3.2.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos matemáticos mais utilizados para descrever processos adsorptivos de diversas naturezas, embora tenha sido originalmente formulado para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas. A isoterma de Langmuir é um modelo teórico que assume como pressupostos que a adsorção ocorre exclusivamente em monocamada por meio de sítios de adsorção equivalentes entre si. Além disso, o modelo considera que não há interação entre as moléculas adsorvidas e que tanto a energia de ativação quanto a variação de entalpia de adsorção são constantes para todas as moléculas de adsorvato, independentemente da quantidade adsorvida (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; LANGMUIR, 1916). Para derivar a expressão matemática do modelo de Langmuir é necessário considerar uma molécula de adsorvato (A) gasoso ligando-se a um sítio de adsorção (B) numa reação química em equilíbrio (Equação 33).



Para essa reação hipotética é possível escrever uma expressão para a constante de equilíbrio (K) em termos das concentrações molares e da pressão parcial de cada constituinte do sistema no equilíbrio:

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (\text{Eq. 34})$$

Alternativamente, é possível expressar a constante de equilíbrio em termos da fração de sítios ocupados no adsorvente (θ) (Equação 35):

$$K = \frac{\theta}{[A](1 - \theta)} \quad (\text{Eq. 35})$$

Substituindo a fração de sítios ocupados (Equação 23) na Equação 35, obtém-se:

$$K = \frac{q_e}{[A](q_m - q_e)} \quad (\text{Eq. 36})$$

Rearranjando a Equação 35, obtém-se a Equação 37:

$$q_e = \frac{q_m K [A]}{1 + K [A]} \quad (\text{Eq. 37})$$

Ao substituir a concentração de A no equilíbrio por C_e obtém-se a Equação 38, que consiste na expressão matemática não linearizada da isoterma de Langmuir adaptada para sistemas sólido-líquido (MYERS, 1999; AL-GHOUDI e DA'ANA, 2020).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 38})$$

onde q_m (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorvato adsorvida pelo adsorvente e representa a saturação da superfície. O parâmetro K_L (L mg^{-1}) é denominado constante de Langmuir e é análogo a uma constante de equilíbrio.

3.3.2.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson consiste num modelo híbrido que combina aspectos das isotermas de Langmuir e Freundlich, o que lhe confere grande versatilidade e aplicabilidade a uma grande diversidade de sistemas. Por ser um modelo híbrido, a isoterma de Redlich-Peterson não assume que a adsorção ocorre em monocamada ou em sítios homogêneos. A expressão da isoterma de Redlich-Peterson é dada pela Equação 39.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (\text{Eq. 39})$$

Na equação acima, os termos K_R (Lg^{-1}) e a_R (mg^{-1}) são denominados constantes de Redlich-Peterson. O parâmetro β ($0 < \beta < 1$) é adimensional e estabelece o grau de concordância do modelo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Em outras palavras, quando β tende a 0,

o modelo de Redlich-Peterson se reduz ao modelo de Freundlich e quando β tende a 1, o modelo de Redlich-Peterson se reduz ao modelo de Langmuir (FOO e HAMEED, 2010; REDLICH e PETERSON, 1959).

3.3.2.4 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips (Equação 40), assim como a Isoterma de Redlich-Peterson é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Uma de suas vantagens é a possibilidade de descrever o comportamento de sistemas heterogêneos contornando as limitações do modelo de Freundlich, tais como a dificuldade de ajuste em sistemas com elevadas concentrações de adsorvato.

$$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}} \quad (\text{Eq. 40})$$

Na Equação 40, K_S (L mg^{-1}) e a_S (L mg^{-1}) são as constantes do modelo de Sips, enquanto β_S ($0 < \beta_S < 1$) é um parâmetro exponencial adimensional. Se o valor do parâmetro β_S tender a 1 no ajuste por isoterma de Sips, essa se reduz à isoterma de Langmuir, assumindo assim uma adsorção em monocamada do adsorvato (FOO e HAMEED, 2010; SIPS, 1948).

3.3.3 Termodinâmica de adsorção

Toda transformação que ocorre na natureza, seja ela de natureza física ou química, envolve variações de energia e o mesmo ocorre nos processos adsorptivos. A termodinâmica é a área da ciência que estuda tais variações de energia e, portanto, é capaz de fornecer informações e parâmetros úteis na investigação do equilíbrio de adsorção. A equação fundamental da termodinâmica química (Equação 41) relaciona a variação dos principais parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs, G, entalpia, H, e entropia, S) associados a um dado processo que ocorre num estado padrão definido (NASCIMENTO et al., 2014; MORTIMER, 2008).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (\text{Eq. 41})$$

A variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^o) está relacionada com o valor da constante de equilíbrio do processo (Equação 42). A variação de entalpia padrão, no caso de um processo adsorptivo, está associada à energia das interações adsorvato-sítio de adsorção. De forma geral, baixos valores de ΔH^o de adsorção estão associados ao fenômeno de fisissorção (ou adsorção física), enquanto valores elevados de ΔH^o de adsorção estão associados à quimissorção (ou adsorção química). Contudo, não há um limite claro em termos energéticos que possibilite a distinção entre os dois tipos de adsorção. Por fim, a variação de entropia padrão fornece informações sobre a distribuição da energia no sistema (NASCIMENTO et al., 2014; MORTIMER, 2008).

Por definição, a variação da energia livre de Gibbs padrão de um dado processo pode ser escrita em termos da constante de equilíbrio, K_{ads} , associada ao processo em questão.

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{ads} \quad (\text{Eq. 42})$$

Substituindo a Equação 42 na Equação 41 e rearranjando os termos, obtém-se:

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (\text{Eq. 43})$$

Tomando a derivada da Equação 43 em relação à temperatura (T) é possível obter a Equação 44:

$$\frac{d(\ln K_{ads})}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (\text{Eq. 44})$$

A Equação 44 é conhecida como equação de van't Hoff e é uma equação clássica da termodinâmica que estabelece a variação da constante de equilíbrio de um dado processo em função da temperatura (MORTIMER, 2008). Considerando um resultado do cálculo diferencial que estabelece que $dT = -T^2 d(1/T)$ é possível reescrever a Equação 45:

$$\frac{d(\ln K_{ads})}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^o}{R} \quad (\text{Eq. 45})$$

A aplicação da equação de van't Hoff para sistemas adsorptivos é possível por meio da obtenção de isotermas em diferentes temperaturas e subsequente plotagem de uma curva de $-\ln K_{ads}$ em função de $1/T$, que resulta numa reta cujo coeficiente angular corresponde a $\frac{\Delta H^0}{R}$.

Na prática, a informação mais importante que possibilita o cálculo dos parâmetros termodinâmicos padrões do processo é a constante de equilíbrio. Uma das maneiras mais utilizadas de obtenção da constante de equilíbrio de adsorção é por meio da constante da isoterma de Langmuir, K_L ($L\ mg^{-1}$) (quando o ajuste do modelo de Langmuir é adequado). Originalmente, a isoterma de Langmuir aplicada a sistemas líquido-sólido foi formulada considerando a concentração de equilíbrio do adsorvato, C_e , expressa em $mol\ L^{-1}$. Entretanto, usualmente é considerada na isoterma uma C_e medida em $mg\ L^{-1}$, o que gera uma inconsistência em termos de unidades de medida. Para contornar esse problema, Ghosal e Gupta (2017) propuseram uma correção para o valor da constante de Langmuir (Equação 46) a fim de obter uma constante de equilíbrio aparente, K_{eq} , que pode ser então utilizada na aplicação da equação de van't Hoff.

$$K_{eq} = \frac{K_L M_i 10^3}{\gamma_i} \quad (\text{Eq. 46})$$

Na equação 46, M_i é a massa molar ($g\ mol^{-1}$) do adsorvato “i” e γ_i é o seu coeficiente de atividade, que pode ser considerado como igual a 1 se o adsorvato for um composto não iônico ou possuir uma concentração muito baixa em solução (GHOSAL e GUPTA, 2017).

3.4 Surfactantes

Os surfactantes, também chamados de tensoativos, são compostos orgânicos cuja principal característica é a anfifilicidade, ou seja, possuem porções hidrofóbicas e hidrofílicas em sua estrutura molecular. De forma geral, os surfactantes contam com uma cadeia carbônica hidrofóbica (cauda) e uma extremidade hidrofílica (cabeça) contendo algum grupo funcional (SHABAN et al., 2020). Os surfactantes podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não iônicos. Os surfactantes aniônicos possuem grupos funcionais negativamente carregados em sua porção hidrofílica, como grupos carboxilato e sulfonato, enquanto os surfactantes catiônicos apresentam grupos funcionais carregados positivamente em sua extremidade hidrofílica, tais como os derivados do íon amônio. Os surfactantes zwitteriônicos apresentam simultaneamente grupos com carga negativa e positiva em sua

porção hidrofílica. Por fim, os surfactantes não iônicos apresentam estrutura neutra, porém contendo grupos funcionais hidrofílicos na extremidade da cadeia hidrofóbica, tais como álcoois, éteres e fenóis (TADROS, 2014).

A natureza anfifílica dos surfactantes faz com que suas moléculas sofram uma tendência de adsorver em interfaces, tais como a interface água-ar, o que reduz consideravelmente a tensão interfacial. Considerando a equação da adsorção de Gibbs (Equação 18), pode-se substituir o termo $d\mu$ pela definição de potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{Eq. 47})$$

onde $a_i = y_i c_i$ é a atividade do composto i , y_i é o coeficiente de atividade do composto i e c_i é a sua concentração molar. Essa substituição fornece a seguinte expressão:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i} \right) \quad (\text{Eq. 48})$$

Assumindo uma solução diluída, é possível considerar y_i como sendo aproximadamente 1 e a atividade se iguala à concentração molar. Rearranjando a Equação 48, obtém-se:

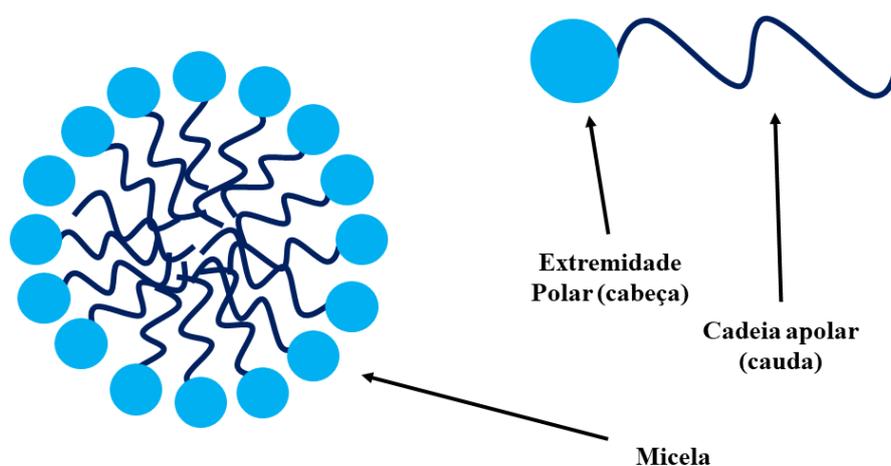
$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_i} \right) \quad (\text{Eq. 49})$$

Dessa forma, é possível classificar as substâncias quanto à sua atividade interfacial a partir do sinal da derivada da Equação 49. Caso $\partial \gamma / \partial c_i > 0$, então $\Gamma_i < 0$, e a substância i não apresenta tendência de se acumular na região de interface, sendo classificada como inativa. Caso $\partial \gamma / \partial c_i < 0$, então $\Gamma_i > 0$, e a substância i tende a se acumular na interface, sendo, portanto, ativa. No caso dos surfactantes, $\partial \gamma / \partial c_i \ll 0$, o que justifica a significativa redução na tensão interfacial de uma interface na presença de surfactantes, bem como a tendência das moléculas do surfactante de se acumularem na região de interface (AMANI et al., 2020; MYERS, 1999).

Conforme a concentração de surfactantes no sistema aumenta, a zona de interface eventualmente atinge uma condição de saturação na qual não é mais possível aumentar o valor de Γ_i . Nesse ponto, um aumento na concentração do surfactante irá resultar no processo de

micelização (a formação de micelas). O mecanismo de formação de micelas em soluções de surfactantes está associado ao efeito hidrofóbico. A porção hidrofóbica das moléculas do surfactante ao interagir com a água formam uma estrutura de solvatação rígida na qual as moléculas de água perdem graus de liberdade, levando a uma redução de entropia local. Quando a concentração do surfactante fica suficientemente alta, as moléculas do mesmo espontaneamente formam agregados em solução (micelas), que, em meio aquoso, se organizam de tal forma que as porções hidrofóbicas das moléculas interagem preferencialmente umas com as outras (Figura 12), liberando as moléculas de água da camada de solvatação e resultando num aumento de entropia do sistema. A concentração (ou faixa de concentrações) acima da qual a formação de micelas ocorre é denominada concentração micelar crítica, cmc (MAIBAUM et al., 2004; CUI et al., 2008).

Figura 12 - Representação esquemática de uma micela em meio aquoso.



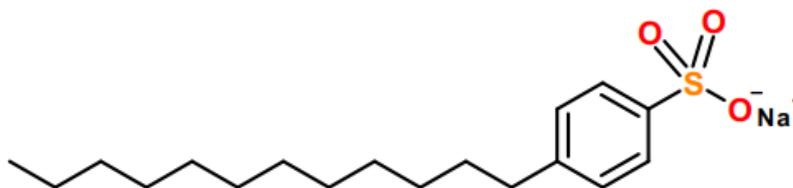
Fonte: Do autor (2023).

A propriedade dos surfactantes de reduzir a tensão interfacial é a responsável pela formação e estabilização da espuma. Além disso, a sua natureza anfifílica e capacidade de formação de micelas tornam os surfactantes essenciais na formulação de sabões, detergentes, cosméticos e até mesmo de alguns medicamentos. Surfactantes também têm sido empregados como inibidores de corrosão em metais, na remediação ambiental (auxiliando na remoção de poluentes) e na extração do petróleo (SHABAN et al., 2020; RASHEED et al., 2020).

3.4.1 Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS)

O dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) é um surfactante aniônico que conta com um anel aromático ligado a um grupo sulfonato e uma cadeia alifática linear saturada de 12 átomos de carbono (Figura 13). A cmc do SDBS reportada na literatura é de aproximadamente $2,9 \text{ mmolL}^{-1}$ a 25°C (HAIT et al., 2003). O SDBS é um dos surfactantes mais utilizados devido às suas propriedades, tais como: boa detergência, alta solubilidade em água, capacidade de formação de espuma e baixo custo (VERSTEEG e RAWLINGS, 2003). Sendo assim, esse surfactante apresenta vasta aplicação, sendo um dos principais constituintes dos detergentes sintéticos e também de muitos produtos cosméticos, além de ser empregado em diversos processos industriais que envolvem lavagens (TAFFAREL e RUBIO, 2010).

Figura 13 - Estrutura química do SDBS.



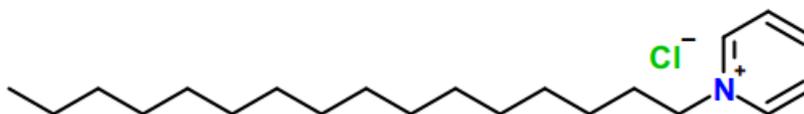
Fonte: Do autor (2023).

Por ser amplamente utilizado, grandes quantidades de SDBS estão presentes nas águas residuais de origem doméstica e industrial. As concentrações reportadas de SDBS em efluentes domésticos comuns varia de $1-10 \text{ mg L}^{-1}$, podendo ser significativamente maior em efluentes de origem industrial (JIFA et al., 2005). A presença de surfactantes aniônicos, como o SDBS, em mananciais naturais pode desencadear inúmeros problemas ambientais. A tendência dos surfactantes de se concentrar na superfície prejudica as trocas gasosas nos ambientes aquáticos, afetando as formas de vida aquática. Os surfactantes aniônicos também podem degradar ecossistemas marinhos, prejudicar a qualidade da água salgada dos oceanos e interagir com macromoléculas biológicas, como proteínas e carboidratos, influenciando a sua atividade biológica (LIU et al., 2010; CSERHÁTI et al., 2002). Além disso, a presença do SDBS no solo pode afetar as propriedades físico-químicas do mesmo tais como a estabilidade dos agregados do solo, condutividade hidráulica e capacidade de retenção de água (TAFFAREL e RUBIO, 2010).

3.4.2 Cloreto de hexadecilpiridínio (CPC)

O cloreto de hexadecilpiridínio, também chamado de cloreto de cetilpiridínio (CPC), é um tensoativo catiônico do grupo dos surfactantes de amônio quaternário (Figura 14). Possui uma cmc de aproximadamente 1 mmolL^{-1} a temperatura ambiente (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2003). O CPC apresenta propriedades antibacterianas bem estabelecidas, o que justifica o seu amplo uso em produtos de higiene pessoal (cremes dentais e enxaguantes bucais, por exemplo), cosméticos e medicamentos (DONG et al., 2022). Além disso, o CPC é utilizado na indústria alimentícia no processo de desinfecção de produtos, especialmente no combate a bactéria *Salmonella*. O mecanismo de ação bactericida do CPC está associado aos danos que o mesmo causa na parede celular das bactérias (SAUCEDO-ALDERETE et al., 2018). As propriedades antissépticas do CPC foram avaliadas até mesmo no combate ao vírus SARS-CoV-2, causador da Covid-19 (CHEN et al., 2022).

Figura 14 - Estrutura química do CPC.



Fonte: Do autor (2023).

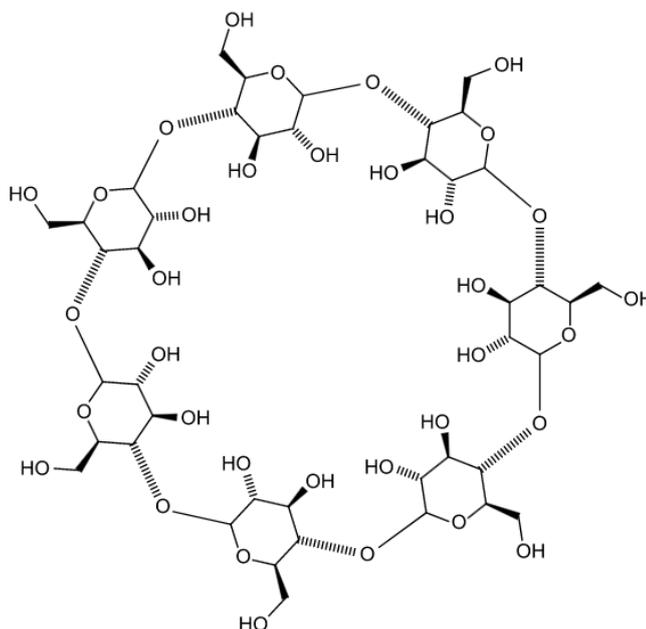
As propriedades biológicas do CPC, entretanto, podem apresentar riscos ambientais quando o surfactante se encontra nos corpos de água naturais. O CPC, mesmo em baixas concentrações, é capaz de causar mortalidade e alterações comportamentais em diversas espécies de microrganismos e invertebrados aquáticos, causando desequilíbrio ecológico nos ecossistemas. Além disso, o CPC é capaz de promover efeitos tóxicos, estresse oxidativo e anormalidades comportamentais em peixes e outros animais, o que tem levantado preocupações a respeito da presença do CPC no meio ambiente (DONG et al., 2022).

3.5 β -ciclodextrina

As ciclodextrinas, descobertas em 1891, são oligossacarídeos formados por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -(1,4) de tal maneira que a estrutura assume um

formato cíclico. Dentre as ciclodextrinas a β -ciclodextrina (Figura 15), constituída de 7 unidades de glicose, é a mais barata e a mais utilizada nas diversas aplicações das ciclodextrinas (DEL VALLE, 2004). Uma das características mais notáveis das ciclodextrinas é a presença de uma cavidade em sua região central onde moléculas menores podem ser encapsuladas, gerando complexos de inclusão. No caso da β -ciclodextrina a cavidade possui um diâmetro de 0,78 nm e um volume de 262 Å², sendo que o interior da cavidade apresenta natureza hidrofóbica, enquanto o exterior, natureza hidrofílica, o que justifica a razoável solubilidade da β -ciclodextrina em água (1,85 g/100mL de água a 25 °C) (SZEJTLI, 1998). As propriedades únicas das ciclodextrinas possibilitam a sua aplicação em diversas áreas, incluindo a indústria farmacêutica, indústria alimentícia, tecnologia de cosméticos, processos de separação, catálise, química ambiental, entre outras (SHARMA e BALDI, 2016).

Figura 15 - Estrutura da β -ciclodextrina.



Fonte: Stanislaw Skowron, disponível em:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta_cyclodextrin.svg

A formação de complexos de inclusão entre a β -ciclodextrina e os surfactantes SDBS e CPC já foi demonstrada experimentalmente. O SDBS é capaz de formar complexos de inclusão com moléculas de β -ciclodextrina, em estequiometria 1:1, por meio da interação da sua calda hidrofóbica com o interior da cavidade da ciclodextrina (OGOSHI et al., 2008). A constante de equilíbrio reportada para o processo de formação do complexo SDBS@ β -CD é da ordem de $4,98 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ (LIU et al., 2011). Já o surfactante CPC é capaz de formar complexos de

inclusão com a β -CD em estequiometrias 1:1 e 1:2, já que é capaz de interagir com a cavidade da ciclodextrina tanto pela calda hidrofóbica quanto pela cabeça hidrofílica (MIRANDA et al., 2020; MIRANDA et al., 2019).

Dessa forma, é possível identificar o potencial de uso da ciclodextrina na remoção de poluentes de meios aquosos, em especial surfactantes, já que possui a capacidade de formação de compostos de inclusão com os contaminantes em questão. Entretanto, tanto a β -ciclodextrina quanto muitos de seus complexos de inclusão apresentam considerável solubilidade em água, o que limita o uso das ciclodextrinas em processos de remediação ambiental. Nesse sentido, a imobilização da β -ciclodextrina em algum suporte, como os biocarvões, consiste numa alternativa para contornar tal problema (QU et al., 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Pré-tratamento da biomassa e síntese do biocarvão

As cascas de café coletadas e previamente secas ao sol foram trituradas e peneiradas até atingirem um tamanho de aproximadamente 5 mm. As cascas trituradas foram então secas em estufa entre 60 e 70 °C por 24 h. Então, uma porção de 20 g da amostra foi colocada em contato com 80 mL de uma solução de NaOH 10% (em relação à massa de matéria prima a ser tratada). Outra porção de 20 g de amostra foi colocada em contato com 80 mL de uma solução de ácido cítrico 10% (em massa de matéria prima a ser tratada). As misturas foram deixadas em repouso a temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, a biomassa tratada foi deixada em estufa entre 60 e 70 °C por 24 h para secagem do material.

A produção dos biocarvões foi feita em um forno do tipo mufla (SP-1200, SPLabor), sendo que cerca de 20 g da biomassa (casca de café *in natura* ou tratada) foram introduzidas em um cilindro oco recoberto com papel alumínio para limitar a entrada de oxigênio. Os cilindros foram introduzidos no forno a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até alcançarem a temperatura final de pirólise (400 °C), na qual permaneceram por uma hora. Então as amostras foram deixadas para esfriar até atingirem a temperatura ambiente e armazenadas para as análises seguintes. Os biocarvões produzidos foram macerados e peneirados (em peneiras de 60 mesh) até que as partículas atingissem diâmetros máximos de 250 μ m. O biocarvão sem pré-tratamento e sem funcionalização foi denominado BC, enquanto os biocarvões produzidos a

partir da biomassa tratada com ácido cítrico e com NaOH foram denominados BC(AC) e BC(OH), respectivamente.

4.2 Funcionalização dos biocarvões

Foram utilizadas duas metodologias para a funcionalização dos biocarvões, cada uma empregando um agente de *crosslink* (glutaraldeído ou epícloridrina). Os biocarvões modificados com glutaraldeído e β -ciclodextrina foram produzidos numa reação em etapa única, na qual 0,3 g de biocarvão, 2,0 g de β -ciclodextrina, 3,5 g de NaOH, 4 mL de solução de glutaraldeído 25% e 50 mL de água foram adicionados num recipiente e mantidos sob agitação e aquecimento brando (aproximadamente 40°C) por um período de 10 horas. Em seguida o produto foi deixado em repouso por um período de 24 horas, em seguida centrifugado a 3200 rpm por 5 minutos. O material foi lavado e centrifugado repetidamente (até o sobrenadante se mostrar incolor) e deixado em estufa a 60 °C por 20 h de acordo com metodologia adaptada de QU et al. (2020). Já os biocarvões modificados com epícloridrina e β -ciclodextrina foram preparados por meio de um processo em duas etapas. Primeiro, 5 g de β -ciclodextrina, 2,4 g de epícloridrina e 50 mL de solução de NaOH 7% (m/v) foram agitados a temperatura ambiente por 6 horas. Em seguida, 1,5 g de biocarvão foram adicionadas e o sistema permaneceu em agitação a temperatura ambiente por mais 5 horas. O produto foi deixado em repouso por 24 h e em seguida centrifugado a 3200 rpm por 5 minutos. O material foi lavado e centrifugado repetidamente (até o sobrenadante se mostrar incolor) e deixado em estufa a 60 °C por 20 h, segundo metodologia adaptada de ZHAO et al. (2019). Os materiais funcionalizados com glutaraldeído e β -ciclodextrina a partir de BC, BC(AC) e BC(OH) foram denominados BCG, BCG(AC) e BCG(OH), respectivamente. Já os materiais funcionalizados com epícloridrina e β -ciclodextrina foram denominados BCE, BCE(AC) e BCE(OH).

4.3 Caracterização dos materiais adsorventes

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm^{-1} ,

resolução de 4cm^{-1} e 32 varreduras. Todas as análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do departamento de química (DQI) da UFLA.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliação da morfologia da estrutura microscópica dos biocarvões produzidos, foi usado um microscópio eletrônico de varredura Tescan Clara-UHR com sistema EDS (Bruker-Quantax), empregando uma tensão de 20 kV, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), situado no Departamento de Fitopatologia da UFLA. O procedimento de preparo das amostras obedeceu a seguinte sequência: a) separaram-se cerca de 8 mg de cada amostra; b) colocou-se cada uma sobre suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face e c) levaram-se as amostras para uma câmara de vácuo para remoção de possíveis impurezas no material que poderiam comprometer a geração de vácuo na câmara de análise do equipamento. As imagens foram então obtidas em diferentes magnificações.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos biocarvões produzidos. Foi utilizado um analisador DTG-60 AH, da Shimadzu, em que cerca de 5 mg de cada uma das amostras de biocarvão preparado foi submetida a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com temperatura variando entre 25°C e 900°C . Foi utilizada atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} . Todas as análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do departamento de química (DQI) da UFLA.

4.3.4 Espectroscopia Raman

Espectros Raman dos biocarvões foram obtidos utilizando um espectrômetro Horiba LabRAM HR Evolution equipado com um laser de 532 nm e uma lente objetiva de 50x. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física (DFI) da UFLA.

4.3.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ de cada biocarvão, foram misturados 0,0200 g do material e 20,00 mL de uma solução de NaCl 0,100 mol L⁻¹ com pH inicial previamente ajustado. Os valores de pH iniciais investigados foram 3,00; 4,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,00; 12,00 e 13,00, sendo obtidos pela adição de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) ou de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e utilizando-se um pHmetro mPA-210 (TecnoPON). As amostras contendo as misturas do biocarvão com cada solução de pH ajustado foram agitadas por 24 horas a 120 rpm e 25 °C a partir da mistura do preparo das amostras. Após a agitação, as amostras permaneceram em repouso por 24 h, e então foram submetidas a leitura do pH final. Durante todo o tempo, as amostras foram mantidas em uma câmara de controle de temperatura à 25 ± 1 °C e cada análise foi realizada em duplicata.

4.3.6 Determinação de grupos ácidos e básicos

Os números de funções ácidas e básicas para cada biocarvão foram determinados por titulação condutimétrica usando um condutivímetro modelo CG 1800. Inicialmente uma suspensão de biocarvão foi preparada pela mistura de 0,1500 g de adsorvente e 70,00 mL de solução aquosa padronizada de HCl 0,0322 molL⁻¹. A suspensão foi adicionada em um recipiente encamisado conectado a um banho termostático modelo MA-184 com circulação forçada de água para controle da temperatura do sistema a 25 ± 0,5 °C. O sistema foi mantido sob agitação durante 90 minutos até a condutividade permanecer constante. Então, a suspensão foi titulada com uma solução aquosa padronizada de NaOH 0,1413 molL⁻¹ realizando-se adições sequenciais de alíquotas de 0,30 mL da solução. A condutividade da suspensão após cada adição da solução da base foi registrada. Um experimento controle foi realizado repetindo-se o procedimento descrito na ausência do biocarvão. Uma curva de titulação condutimétrica foi obtida e utilizada para obter os números de funções ácidas e básicas em cada material. Para cada biocarvão essa curva foi construída plotando a condutividade elétrica corrigida em função do volume de solução de NaOH adicionado, em que a correção da condutividade elétrica experimental foi feita pelo fator de diluição realizada durante cada injeção de solução ao sistema, conforme a Equação 50:

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V} \quad (\text{Eq. 50})$$

em que K e $K_{corrigida}$ são as condutividades elétricas ($\mu\text{S}/\text{cm}$) medida experimentalmente e corrigida pelo fator de diluição da solução, respectivamente, V_i é o volume inicial (mL) do sistema titulado e V é o volume total da solução titulante (mL) adicionado ao sistema.

4.4 Estudos de adsorção

4.4.1 Efeito do pH na capacidade adsortiva dos biocarvões

Um volume de 10,00 mL de uma solução de surfactante (CPC ou SDBS) com concentração de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi adicionada em frascos contendo 0,0200 g de cada biocarvão. As amostras, em cada valor de pH (4,00, 7,00, 10,00), foram agitadas de forma constante a 120 rpm durante 24 h, à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, com o auxílio de uma incubadora shaker NT 715 Novatécnica. Amostras na ausência do surfactante, para cada pH, foram utilizadas como branco. As amostras foram submetidas à análise em um espectrofotômetro UV-vis. Os comprimentos de onda utilizados na quantificação dos surfactantes foi de 224 nm para o SDBS e 259 nm para o CPC. Os espectros obtidos para os surfactantes em diferentes concentrações se encontram nos anexos (Figuras A1 e A2). Todas as análises foram feitas em duplicata.

A quantidade adsorvida (q_e) de surfactante no adsorvente foi obtida através da Equação 51:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 51})$$

em que C_i e C_e são, respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio em solução, apresentadas em mg L^{-1} , V é o volume de solução, em L, e m é a massa de adsorvente, expressa em g.

4.4.2 Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética de adsorção dos surfactantes sobre os biocarvões produzidos, curvas de quantidade adsorvida em função do tempo foram construídas no valor de pH de maior adsorção determinado a partir das análises da seção 4.4.1. Para a determinação da quantidade adsorvida de surfactante em cada biocarvão e em cada intervalo de tempo investigado (q_t), uma

massa de 0,0200 g do adsorvente e 10,0 mL da solução de surfactante 50,0 mg L⁻¹ foram adicionados em diferentes tubos de vidro de 40 mL. Após a preparação de cada amostra, elas foram submetidas a agitação constante de 120 rpm, com o auxílio de uma incubadora shaker NT 715 Novatécnica, a 25 ± 1 °C, durante intervalos de tempo pré-definidos: 10 min.; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12; 16 e 24 h. Então, interrompida a agitação para cada instante de tempo, as amostras recolhidas foram imediatamente centrifugadas, sendo coletadas alíquotas do sobrenadante para adequada diluição e análise por espectroscopia no ultravioleta. Todas as análises foram feitas em duplicata.

A quantidade adsorvida em função do tempo (t), o valor de q_t , foi obtida pela Equação 51, substituindo a concentração C_e por C_t , que denota a concentração em um determinado instante de tempo t.

4.4.3 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram misturados 0,0200 g de cada biocarvão produzido com 10,0 mL de soluções dos surfactantes em concentrações iniciais de 10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200 e 250 mg L⁻¹ (para o surfactante CPC) e 5, 10, 20, 30, 50, 75 e 100 mg L⁻¹ (para o surfactante SDBS). Amostras de biocarvão em contato com água destilada foram utilizadas como branco. As amostras contendo a solução e o biocarvão foram agitadas a 120 rpm por 24 horas a 25 ± 1 °C com o auxílio de uma incubadora shaker NT 715 Novatécnica.

A fim de obter parâmetros termodinâmicos associados à adsorção, os pontos das isotermas referentes às concentrações iniciais de 20, 30, 50, 75, 100 e 150 mg L⁻¹ foram reproduzidos nas temperaturas de 35 ± 1 °C e 45 ± 1 °C (em alguns casos foram acrescentados pontos com concentrações iniciais de 300, 350, 400 e 500 mg L⁻¹). Todas as análises foram feitas em duplicata. A quantidade adsorvida para cada concentração inicial de surfactante foi obtida como descrito na seção 4.4.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Produção e funcionalização dos biocarvões

Ao todo foram produzidos 3 biocarvões precursores para modificação com β -ciclodextrina. O biocarvão BC foi obtido a partir da biomassa original, sem pré-tratamento, O biocarvão BC(AC) foi obtido pela pirólise da biomassa pré-tratada com ácido cítrico, enquanto

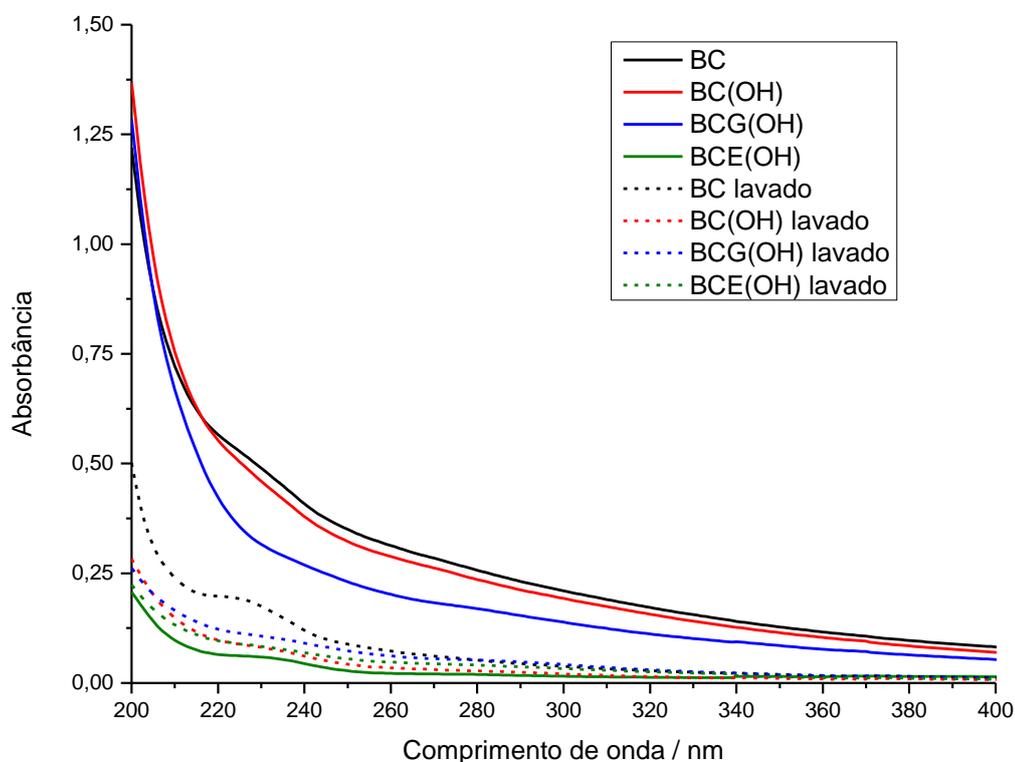
BC(OH) foi produzido a partir da biomassa pré-tratada com NaOH. Os rendimentos obtidos no processo de pirólise estão esquematizados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Rendimentos da pirólise.

Biocarvão	Rendimento (%)
BC	35,8
BC(AC)	37,1
BC(OH)	40,2

Após a pirólise os materiais foram macerados como auxílio de um almofariz e pistilo e em seguida peneirados em uma peneira de 60 mesh, selecionando apenas as partículas com diâmetro inferior a 250 μm . Os materiais foram então submetidos ao procedimento de funcionalização com glutaraldeído e β -CD (metodologia 1), gerando os materiais BCG, BCG(AC) e BCG(OH), e com epicloridrina e β -CD (metodologia 2), gerando os materiais BCE, BCE(AC) e BCE(OH). Os materiais produzidos (exceto BCE(OH)) ao serem colocados em contato com água destilada apresentaram forte pigmentação na região do ultravioleta (espectros dos sobrenadantes obtidos para cada material são apresentados na Figura 16), causando um problema analítico de interferência na quantificação do adsorvato nos testes de adsorção subsequentes, bem como inviabilizando seu uso como material para o tratamento de efluentes. O problema foi corrigido por meio de intensas lavagens dos materiais com água destilada.

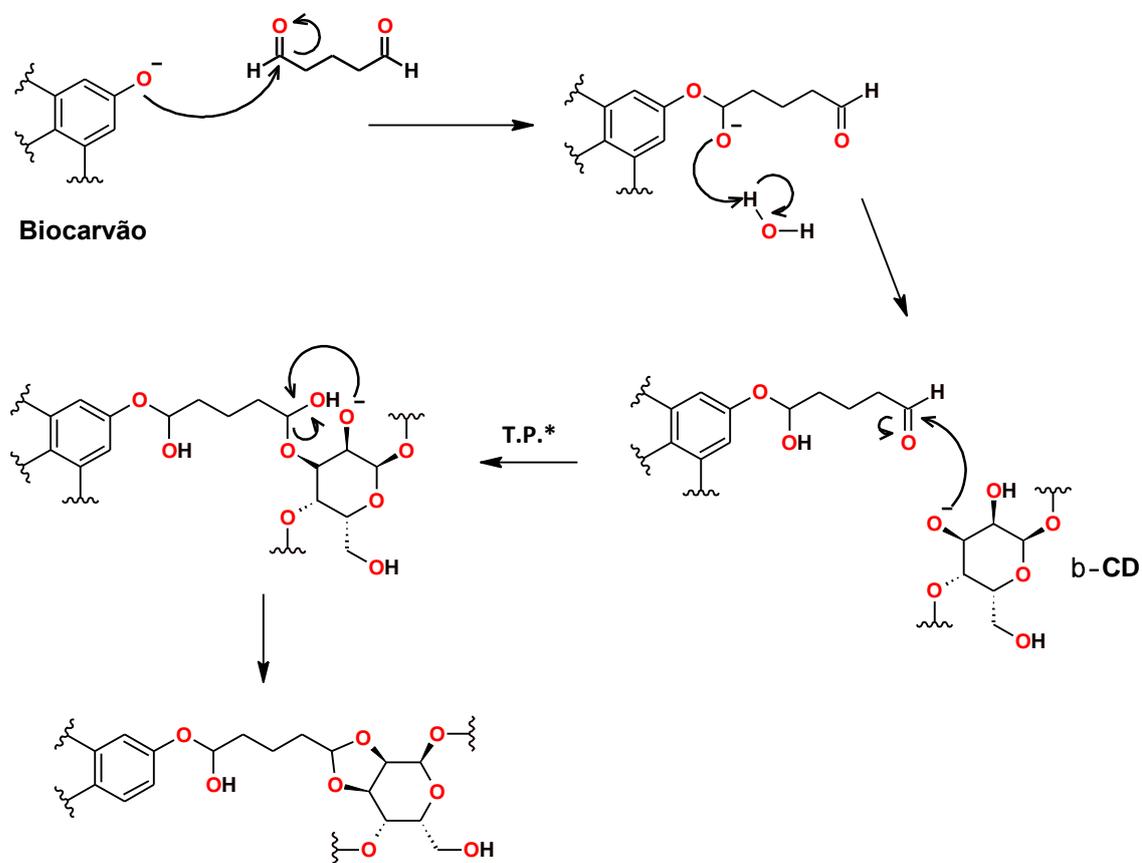
Figura 16 - Espectro de absorção no ultravioleta da solução em contato com os biocarvões após 24 horas de contato a 120 rpm (0,0200 g de biocarvão em 10 mL de água).



Fonte: Do autor (2023).

A funcionalização com glutaraldeído é fundamentada na reação de formação de acetais em meio básico. Uma proposta de mecanismo para a funcionalização em questão se encontra na Figura 17. O glutaraldeído, o biocarvão e a β -ciclodextrina foram adicionados simultaneamente a uma solução de NaOH 7% e submetidos a agitação sob leve aquecimento (~ 40 °C). Nessas condições, os grupos hidroxila presentes no biocarvão (grupos fenol, por exemplo) e na β -ciclodextrina podem sofrer desprotonação, aumentando a nucleofilicidade do átomo de oxigênio. Em seguida ocorre o ataque aos carbonos carbonílicos do glutaraldeído, formando grupos acetais. Nessa reação um excesso de β -ciclodextrina é adicionada a fim de deslocar o equilíbrio no sentido da formação de acetais envolvendo os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão, o glutaraldeído e as moléculas de β -ciclodextrina.

Figura 17 - Proposta de mecanismo para a reação de funcionalização utilizando glutaraldeído como agente de *crosslink*.

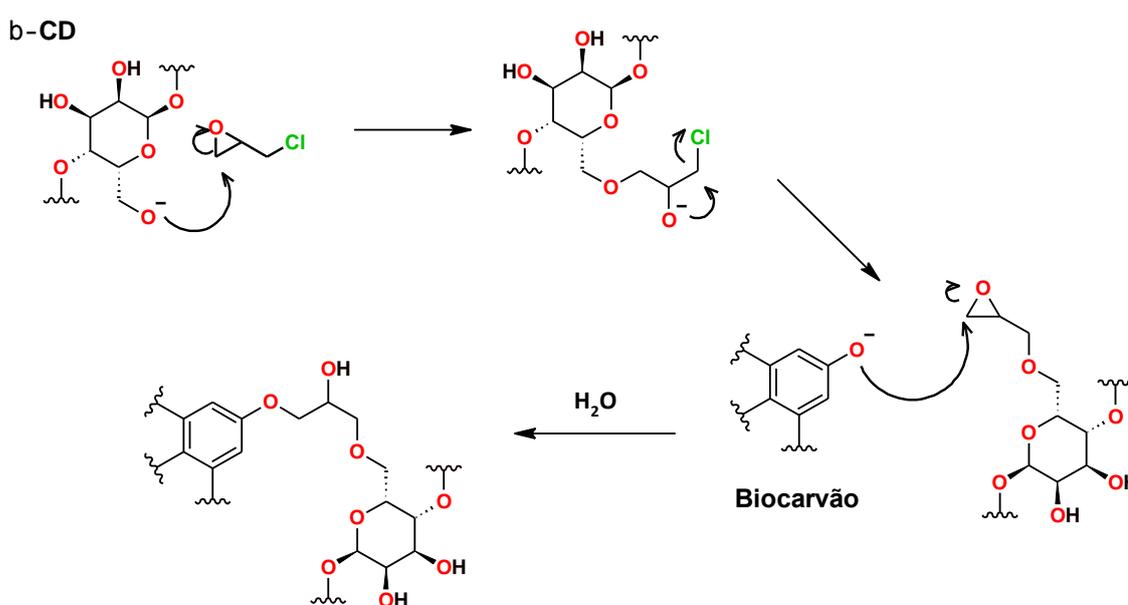


Fonte: Do autor (2023).

A funcionalização utilizando epícloridrina e β-ciclodextrina ocorre por meio de reações de substituição nucleofílica do tipo S_N2 (Figura 18). Numa primeira etapa, a epícloridrina e a β-ciclodextrina (numa razão molar de 1:4) são adicionadas a uma solução de NaOH 7% e agitadas a temperatura ambiente. O meio reacional fortemente básico faz com que parte das moléculas de β-ciclodextrina sejam desprotonadas (o pKa das hidroxilas da β-ciclodextrina é aproximadamente 13,5), facilitando o ataque nucleofílico às moléculas de epícloridrina (GAIDAMAUSKAS et al., 2009). Em condições fortemente alcalinas, as hidroxilas primárias nas unidades de glicose da β-ciclodextrina tendem a desprotonar primeiro, sendo mais reativas que as demais (RAO e PITHA, 1991; JINDRICH et al., 1995). O primeiro ataque nucleofílico se dá pelo lado menos estericamente impedido do grupo epóxido, promovendo a abertura do anel. A tensão do anel de três membros e a presença do oxigênio fazem com que os carbonos do grupo epóxido sejam mais eletrofílicos que o carbono ligado ao átomo de cloro e, portanto, mais suscetíveis ao ataque nucleofílico (ENIKOLOPYAN et al., 1982). Logo após a abertura

do anel, o oxigênio negativamente carregado ataca o carbono ligado ao cloro, formando novamente um grupo epóxido. Esse ataque é favorecido devido à elevada energia dos pares de elétrons no oxigênio negativamente carregado e também ao baixo nível de energia do orbital antiligante σ^*_{C-Cl} (HOMO com elevada energia e LUMO com baixa energia) (CLAYDEN et al., 2012). Dessa forma, o átomo de cloro é expulso na forma de cloreto. Posteriormente, o biocarvão é adicionado ao sistema e seus grupos funcionais oxigenados podem, por sua vez, realizar um novo ataque ao epóxido, ancorando assim a β -ciclodextrina à superfície do biocarvão.

Figura 18 - Proposta de mecanismo para a reação de funcionalização utilizando epícloridrina como agente de *crosslink*.



Fonte: Do autor (2023).

Aqui também é adicionado um excesso de β -ciclodextrina para fins de deslocamento do equilíbrio. Contudo, a presença de epícloridrina e β -ciclodextrina em meio fortemente alcalino apresenta possibilidades de formação de subprodutos. Em primeiro lugar, a epícloridrina em solução de NaOH pode sofrer ataque nucleofílico dos íons OH^- , formando glicerol. Além disso, existe a possibilidade de formação de dímeros de β -ciclodextrina ligados entre si pela epícloridrina, visto a proporção estequiométrica de 4:1 da β -ciclodextrina em relação à epícloridrina.

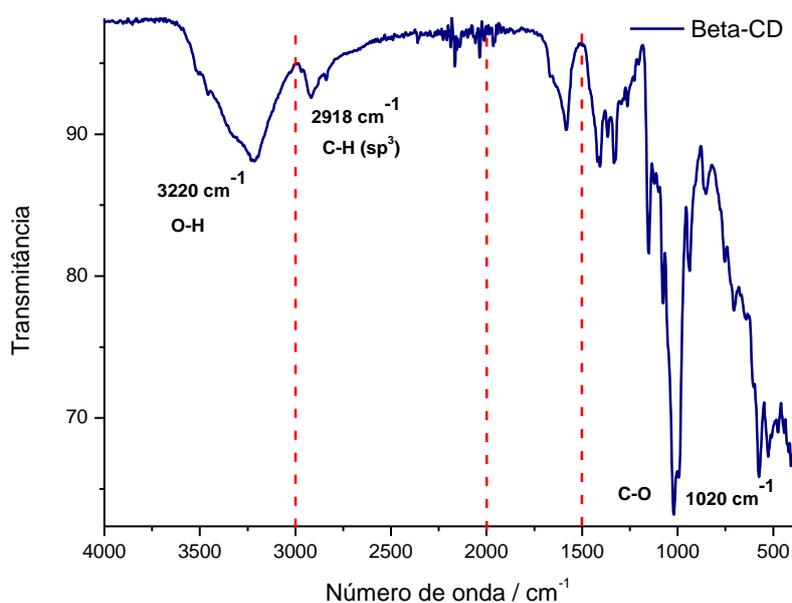
Ambas as metodologias de funcionalização apresentam a vantagem de serem reações do tipo *one-pot*, ou seja, são reações realizadas em um único sistema reacional, não havendo a necessidade de isolamento de intermediários. Além disso, são reações extremamente simples em termos operacionais, o que facilita a sua realização em larga escala. Todavia, tanto o glutaraldeído quanto a epícloridrina apresentam elevada toxicidade, o que implica na necessidade de cuidados especiais com respeito ao procedimento de funcionalização e à gestão dos resíduos gerados após a reação. Existe também uma desvantagem econômica associada à produção dos biocarvões funcionalizados, tendo em vista o elevado custo dos reagentes, em particular a β -ciclodextrina, o que consiste num desafio da aplicação em larga escala do material.

5.2 Caracterização e escolha dos adsorventes

5.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os biocarvões produzidos e funcionalizados, bem como a β -ciclodextrina pura e as cascas de café foram submetidas a análises por espectroscopia no infravermelho a fim de identificar os grupos funcionais presentes nos materiais. O espectro da β -ciclodextrina se encontra na Figura 19.

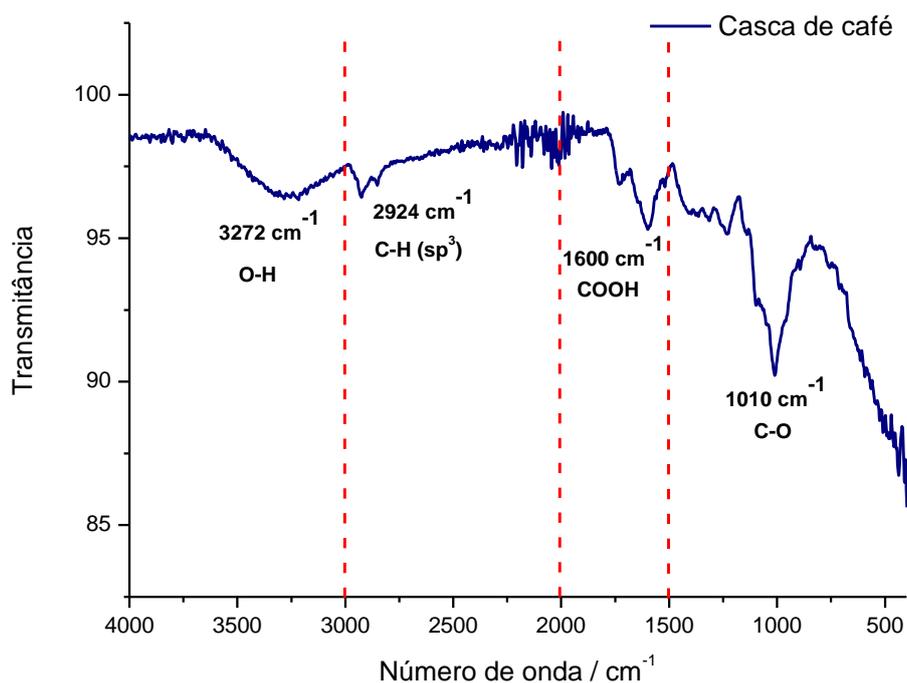
Figura 19 - Espectro de infravermelho da β -ciclodextrina.



Fonte: Do autor (2023).

No espectro da β -ciclodextrina é possível identificar uma banda larga por volta de 3220 cm^{-1} , referente às ligações O-H. A ocorrência de ligações de hidrogênio entre as moléculas da ciclodextrina é responsável pelo alargamento da banda associada às ligações O-H. Nota-se também a presença de uma banda em 2918 cm^{-1} , associado às ligações C-H localizadas em carbonos com hibridização sp^3 . Além disso, é possível identificar uma banda forte em 1020 cm^{-1} referente às ligações C-O presentes no anel pirano das unidades de glicose da β -ciclodextrina e também às ligações com hidroxilas (C-OH) e às ligações glicosídicas que unem as diferentes unidades de glicose na molécula da β -ciclodextrina. O espectro FTIR obtido para a β -ciclodextrina é coerente com os espectros reportados na literatura (EGYED, 1990). O espectro obtido das cascas de café se encontra na Figura 20.

Figura 20 - Espectro de infravermelho da casca de café.



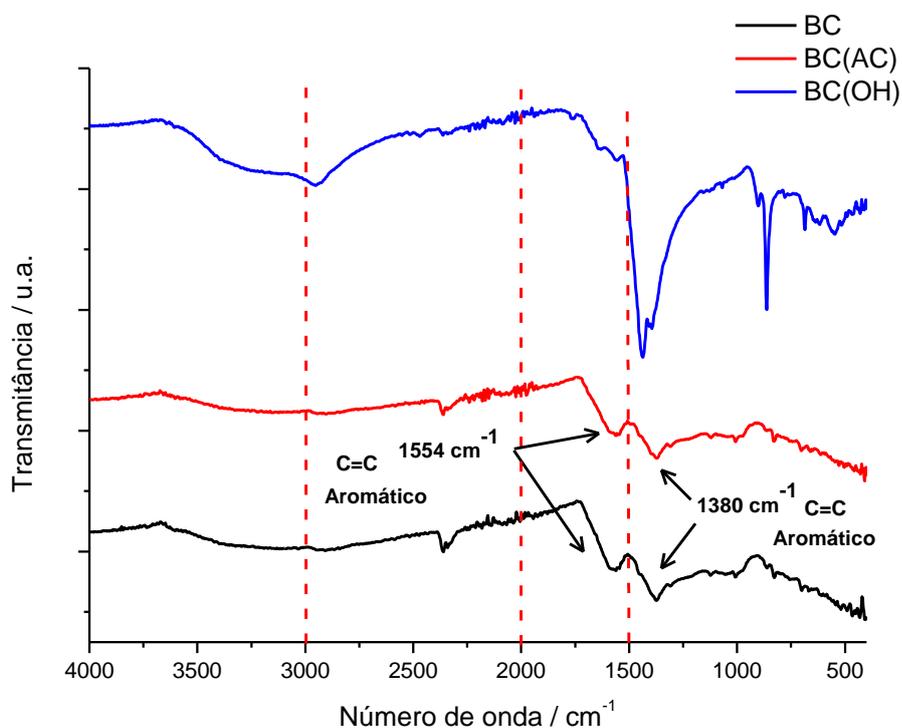
Fonte: Do autor (2023).

No espectro das cascas de café é possível identificar uma banda alargada em 3272 cm^{-1} referentes às ligações O-H, uma banda em 2924 cm^{-1} referente às ligações C-H, uma banda próxima a 1600 cm^{-1} , provavelmente associada ao estiramento assimétrico de grupos carboxilato (COO^-) e também uma banda em 1403 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico dos

grupos COO^- . A banda em 1010 cm^{-1} está associada a ligações C-O. A grande semelhança do espectro da casca de café com o espectro da β -ciclodextrina é notável e deve-se ao fato de ambos os compostos apresentarem constituição química semelhante, baseada em carboidratos. Enquanto a β -ciclodextrina consiste num oligossacarídeo formado por unidades de glicose, as cascas de café são constituídas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, apresentando, portanto, os mesmos grupos funcionais. O espectro obtido para as cascas de café é coerente com o que já foi reportado na literatura (CASTRO et al., 2022).

Na Figura 21 estão representados os espectros dos biocarvões não funcionalizados (BC, BC(AC) e BC(OH)).

Figura 21 - Espectro de infravermelho dos biocarvões não funcionalizados.

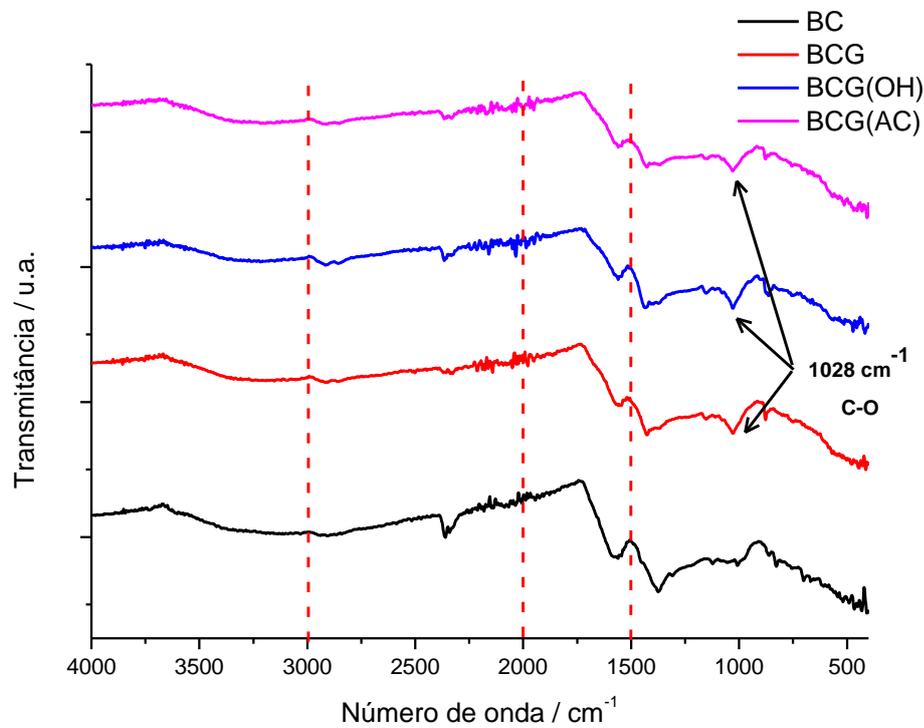


Fonte: Do autor (2023).

Nos espectros dos biocarvões é possível notar duas bandas em 1554 cm^{-1} e em 1380 cm^{-1} que se devem, provavelmente, ao estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos (PAVIA et al., 2021). Aqui é importante destacar que os biocarvões apresentam estrutura essencialmente formada por anéis aromáticos condensados, formando uma matriz altamente complexa. A complexidade da estrutura justifica a ausência de bandas harmônicas identificáveis entre 2000 e 1667 cm^{-1} indicando o padrão de substituição nos anéis aromáticos. Nota-se também o

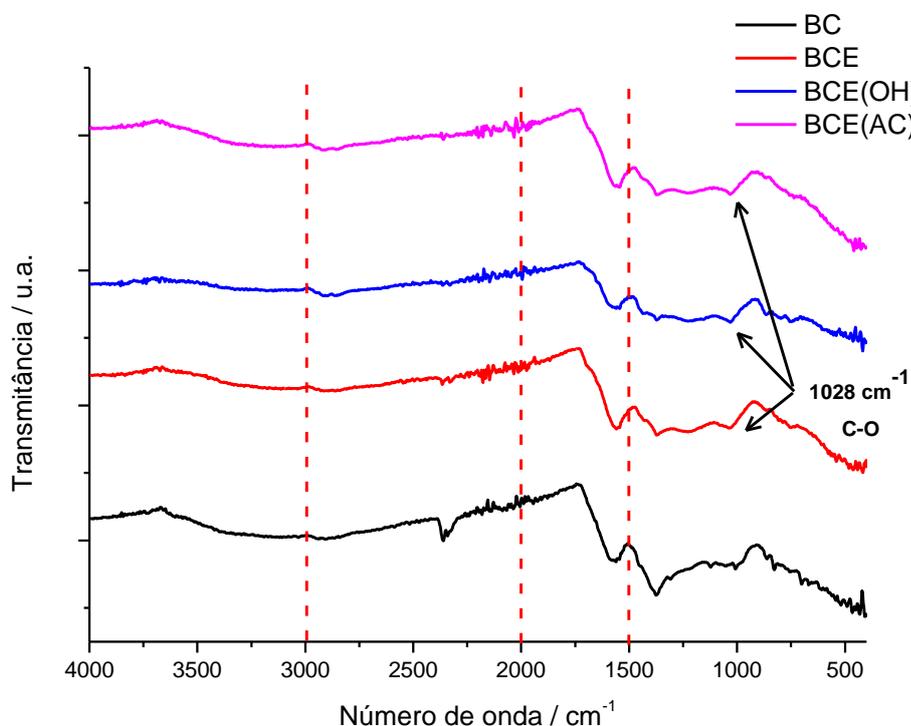
desaparecimento de várias das bandas associadas aos grupos funcionais observados nas cascas de café (CASTRO et al., 2022). A banda intensa em 1446 cm^{-1} presente no espectro de BC(OH) se deve à deformação angular das ligações O-H dos íons hidróxido oriundos do NaOH utilizado no pré-tratamento do material (LILLO-RÓDENAS et al., 2003). Na Figura 22 estão os espectros dos biocarvões funcionalizados com glutaraldeído e β -ciclodextrina (BCG, BCG(OH) e BCG(AC)). Na Figura 23 estão os espectros dos biocarvões funcionalizados com epiclorigrina e β -ciclodextrina (BCE, BCE(AC) e BCE(OH)).

Figura 22 - Espectro de infravermelho dos biocarvões funcionalizados com glutaraldeído e β -ciclodextrina.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 23 – Espectro de infravermelho dos biocarvões funcionalizados com epícloridrina e β -ciclodextrina.



Fonte: Do autor (2023).

Nos espectros obtidos para os biocarvões funcionalizados são observadas as mesmas bandas em 1554 cm^{-1} e em 1380 cm^{-1} presentes nos biocarvões sem funcionalização. Porém, em todos os materiais funcionalizados é possível perceber o surgimento de uma banda fraca em 1028 cm^{-1} que não é visível nos espectros dos materiais sem funcionalização. Essa banda se refere a ligações do tipo C-O e aparece com grande intensidade no espectro da β -ciclodextrina. A presença desse sinal nos espectros dos materiais funcionalizados pode, portanto, ser um indicativo da presença da β -ciclodextrina, além do fato de existirem ligações do tipo C-O nas ligações do biocarvão e da β -ciclodextrina com os agentes de *crosslink* (glutaraldeído e epícloridrina).

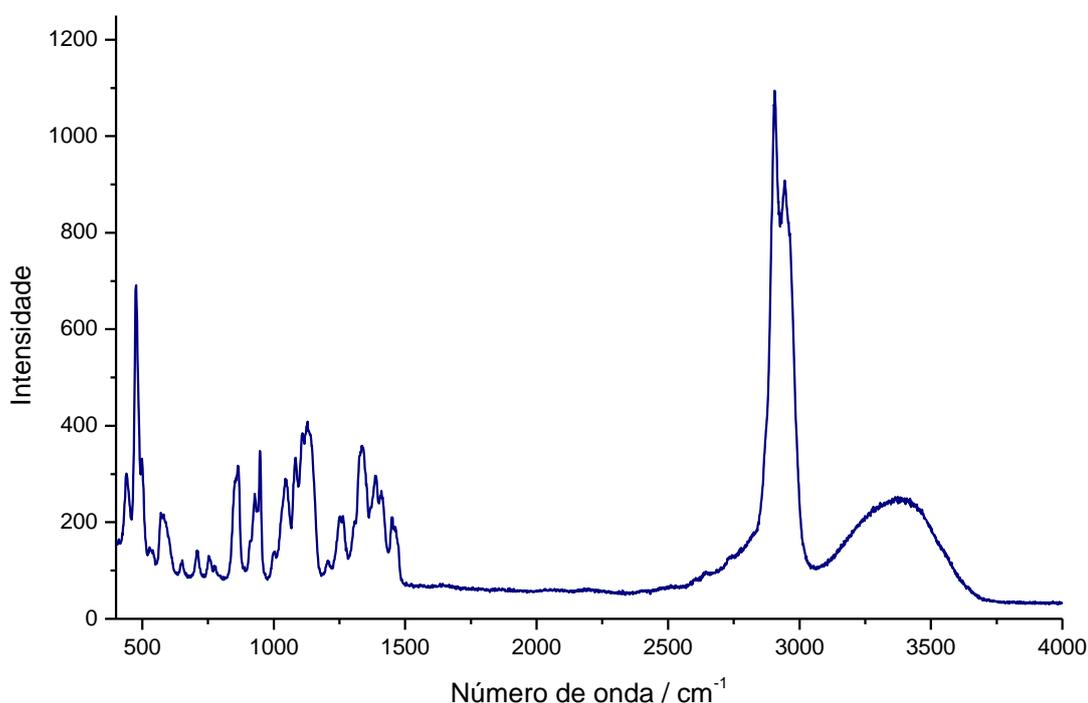
De fato, a presença de uma banda próxima a 1028 cm^{-1} já foi apontada como evidência de funcionalização em outros trabalhos envolvendo biocarvões modificados com β -ciclodextrina (QU et al., 2020; ZHAO et al., 2019). O fato de a banda em 1028 cm^{-1} se mostrar mais intenso nos materiais BCG, BCG(AC) e BCG(OH) pode indicar que a metodologia de funcionalização utilizando glutaraldeído como agente de *crosslink* foi mais efetiva. Todavia, o fato do sinal em 1028 cm^{-1} possuir intensidade muito baixa, juntamente com a ausência de uma

banda de O-H bem definida próxima a 3200 cm^{-1} sugerem uma baixa quantidade de β -ciclodextrina incorporada na superfície dos biocarvões. Além disso, a porosidade dos materiais pode ser um fator capaz de mascarar os resultados do FTIR, tornando difícil a observação das bandas associadas à presença da β -ciclodextrina.

5.2.2 Espectroscopia Raman

Os materiais produzidos foram analisados por espectroscopia Raman a fim de investigar a presença de β -ciclodextrina nos biocarvões funcionalizados, bem como o seu nível de grafitização. O espectro Raman da β -ciclodextrina pura (Figura 24) foi obtido para fins de comparação com os espectros dos biocarvões funcionalizados. As bandas observadas no espectro da β -ciclodextrina são características do material e estão em concordância com o que já foi reportado na literatura (EGYED, 1990).

Figura 24 - Espectro Raman da β -ciclodextrina pura.



Fonte: Do autor (2023).

Os espectros Raman dos biocarvões (Figura 25) apresentaram duas bandas de maior intensidade em aproximadamente 1370 e 1585 cm^{-1} . A banda em 1370 cm^{-1} é denominada

banda D e está associada à presença de átomos de carbono hibridizados em sp^3 na estrutura do material. Já a banda em 1585 cm^{-1} , denominada banda G, indica a presença de átomos de carbono hibridizados em sp^2 . A presença das bandas D e G é característica dos materiais carbonáceos e fornece informações sobre a estrutura do material (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Nos espectros obtidos, foi realizada a deconvolução dos sinais referentes às bandas D e G utilizando um ajuste de curvas gaussianas. A partir dos dados obtidos pela deconvolução das curvas foi possível calcular a razão das áreas sob as curvas das bandas D e G (A_D/A_G) e o tamanho médio dos cristalitos (L_a) para cada biocarvão. Os valores calculados de A_D/A_G e L_a estão esquematizados na Tabela 2. O cálculo do tamanho médio dos cristalitos foi obtido por meio da Equação 52, proposta por RIBEIRO-SOARES e colaboradores (2013).

$$L_a = \frac{496}{\Gamma_G - 15} \quad (\text{Eq. 51})$$

onde Γ_G é a largura a meia altura da banda G do espectro. O tamanho dos cristalitos é um parâmetro associado à cristalinidade do material, de tal forma que quanto maior for o valor de L_a , maior o nível de cristalinidade do material (RIBEIRO-SOARES et al., 2013).

Figura 25 - Espectros Raman dos biocarvões (continua).

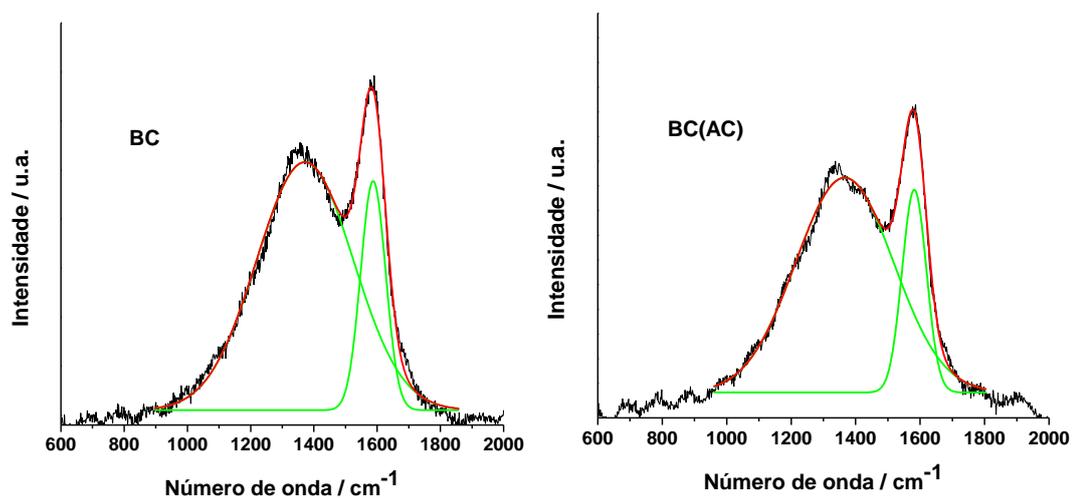


Figura 25 - Espectros Raman dos biocarvões (continua).

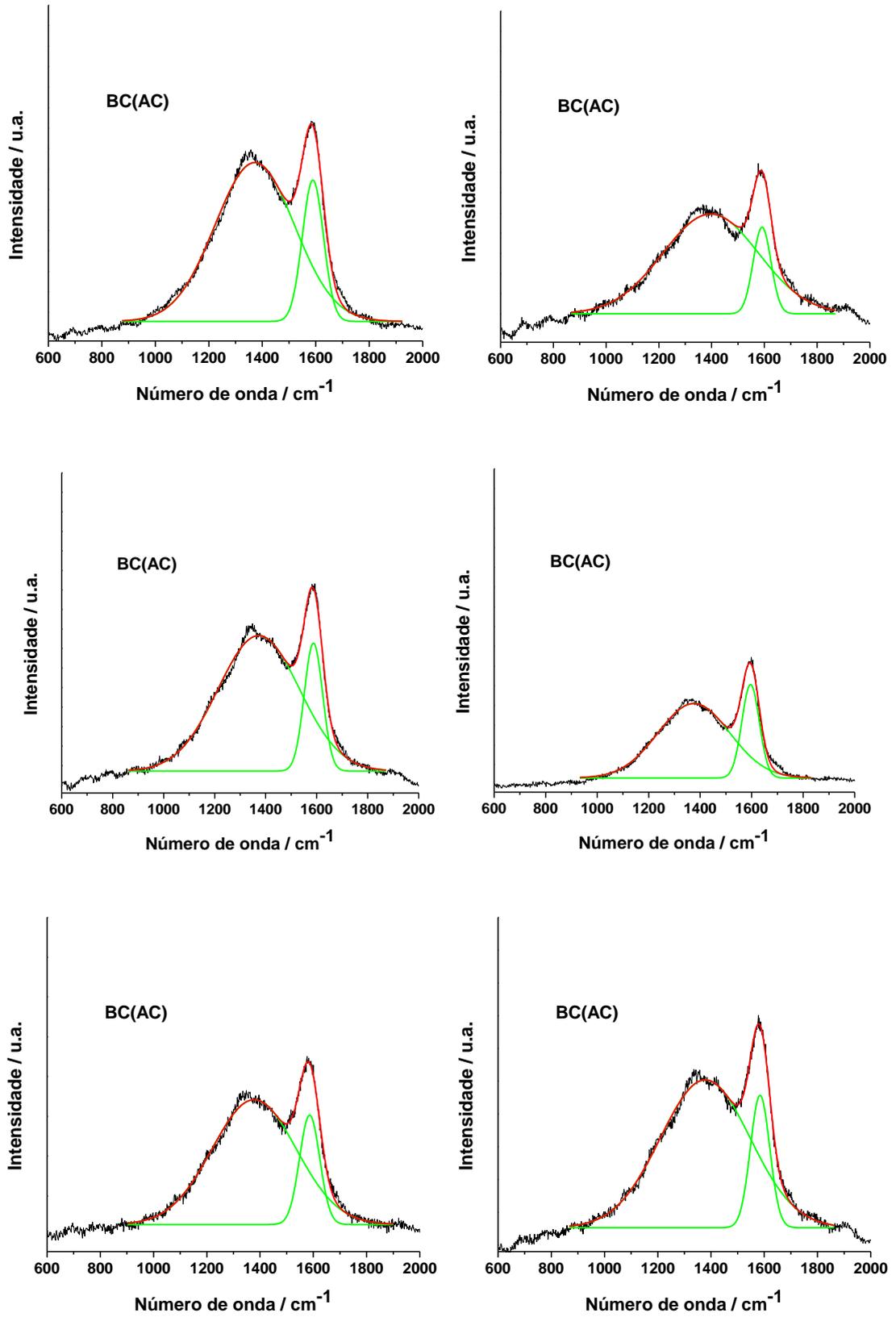
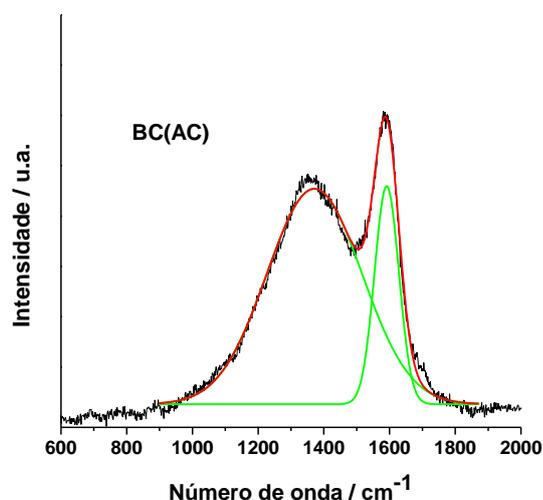


Figura 25 - Espectros Raman dos biocarvões (conclusão).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 2 - Razões A_D/A_G e tamanho de cristallitos calculados para os biocarvões.

Biocarvão	Razão A_D/A_G	L_a (nm)
BC	4,20	7,79
BC(AC)	4,28	8,23
BC(OH)	4,25	7,79
BCG	6,22	9,48
BCG(AC)	4,70	8,71
BCG(OH)	3,27	9,38
BCE	4,75	8,15
BCE(AC)	5,19	8,60
BCE(OH)	3,86	8,39

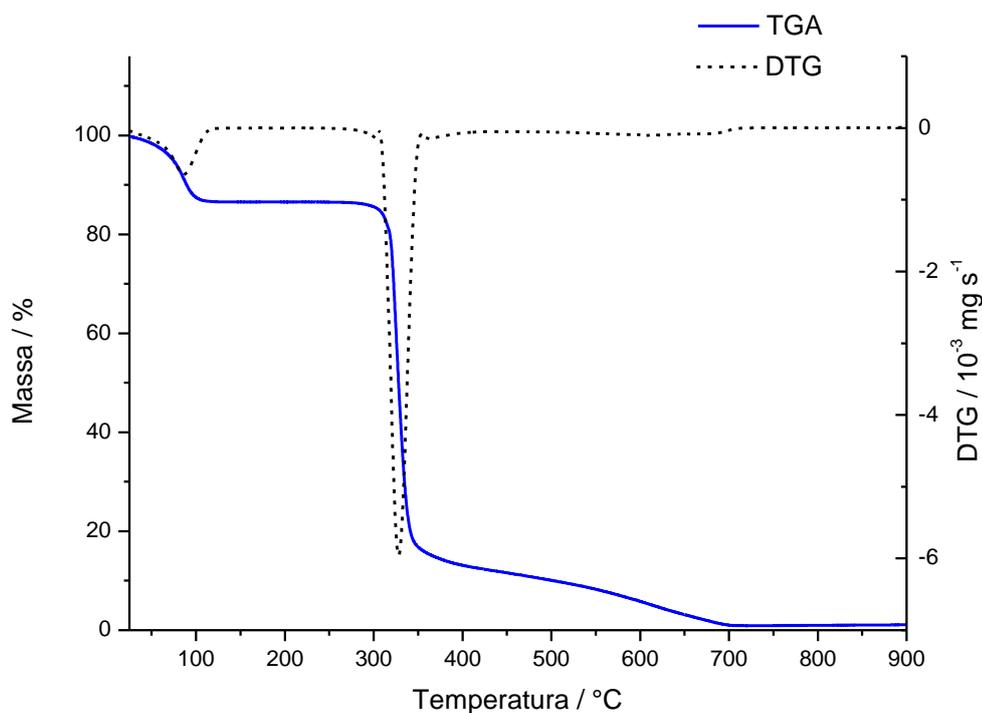
O valor da razão A_D/A_G é uma medida relativa do nível de grafitação de um material carbonáceo. Dessa forma, um valor de $A_D/A_G < 1$ indica um teor elevado de carbonos sp^2 e, portanto, uma estrutura mais organizada e grafitada do material. Por outro lado, se $A_D/A_G > 1$, o material apresenta um teor elevado de carbonos sp^3 e, conseqüentemente, uma estrutura mais desordenada (RIBEIRO-SOARES et al., 2013). Os valores de A_D/A_G dos materiais produzidos indicam que todos os materiais apresentam baixo teor de grafitação e estrutura bastante desordenada, o que é coerente com o esperado para biocarvões produzidos em baixas temperaturas de pirólise (CASTRO et al., 2022). Os valores obtidos de A_D/A_G e L_a não apresentaram uma tendência clara entre os materiais funcionalizados e não funcionalizados. Além disso, não foi possível observar bandas características da β -ciclodextrina nos espectros

dos biocarvões funcionalizados, o que pode indicar uma pouca eficiência da funcionalização, ou seja, uma quantidade muito pequena de β -ciclodextrina foi de fato ancorada no material. Todavia, a ausência dos sinais da β -ciclodextrina não sugere necessariamente que não ocorreu a funcionalização, pois a porosidade dos materiais, confirmada por MEV, pode afetar a análise por espectroscopia Raman, impedindo a identificação das bandas da β -ciclodextrina.

5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em todas as amostras de biocarvão produzidos e também da β -ciclodextrina pura e das cascas de café. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N₂. A partir da curva de perda de massa em função da temperatura, foi obtida a derivada primeira, gerando a curva de DTG (termogravimetria diferencial). As curvas de TGA e DTG da β -ciclodextrina se encontram na Figura 26. No termograma da β -ciclodextrina é possível identificar a perda de umidade em temperaturas de até 100 °C e também a decomposição térmica da β -ciclodextrina ocorrendo numa temperatura de aproximadamente 328 °C.

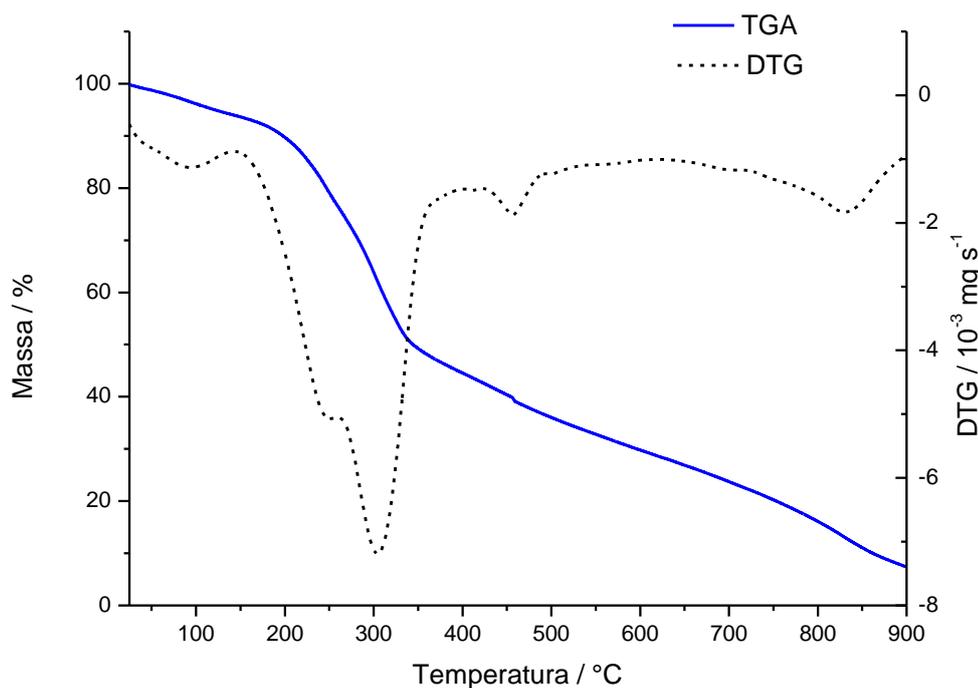
Figura 26 - Termograma da β -ciclodextrina.



Fonte: Do autor (2023).

O termograma das cascas de café se encontra na Figura 27. A curva de decomposição térmica das cascas de café mostra uma queda significativa de massa em temperaturas entre 200 e 300 °C (sinal intenso na curva de DTG), que se referem à degradação da celulose. A degradação da lignina remanescente (mais estável) é responsável pela subsequente perda de massa observada em temperaturas superiores a 400 °C. O teor de celulose presente nas cascas de café é de aproximadamente 43% em peso, enquanto o teor de lignina pode variar de 4 a 9% em massa (JANISSEN e HUYNH, 2018). Os resultados observados no padrão de decomposição térmica das cascas de café estão de acordo com os resultados reportados em outros trabalhos presentes na literatura científica (SETTER et al., 2020).

Figura 27 - Termograma das cascas de café.

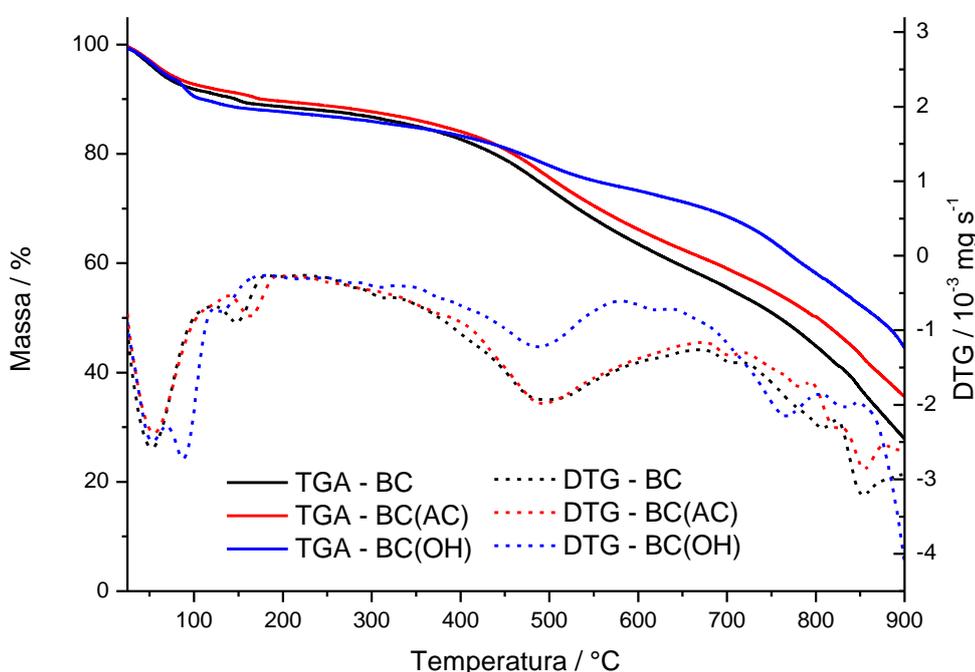


Fonte: Do autor (2023).

Na Figura 28 se encontram os termogramas dos biocarvões não funcionalizados. Pela curva de decomposição térmica dos biocarvões, nota-se um sinal referente à perda de umidade em temperaturas de até 100 °C, porém nenhuma perda significativa de massa ocorre em temperaturas de 200 até cerca de 400 °C para nenhum dos materiais, o que pode indicar a ausência de celulose residual nos biocarvões. Entretanto, uma perda de massa considerável

ocorre em temperaturas superiores a 400 °C, provavelmente devido à decomposição de lignina residual. O termograma de BC(OH), todavia, apresenta uma menor perda de massa após 400 °C, sugerindo um menor teor de lignina residual presente nesse material. Essa possível redução no teor de lignina está relacionada ao processo de pré-tratamento da biomassa com soluções concentradas de NaOH, que pode promover a hidrólise da lignina, facilitando a sua decomposição térmica na etapa de pirólise (CASTRO et al., 2023).

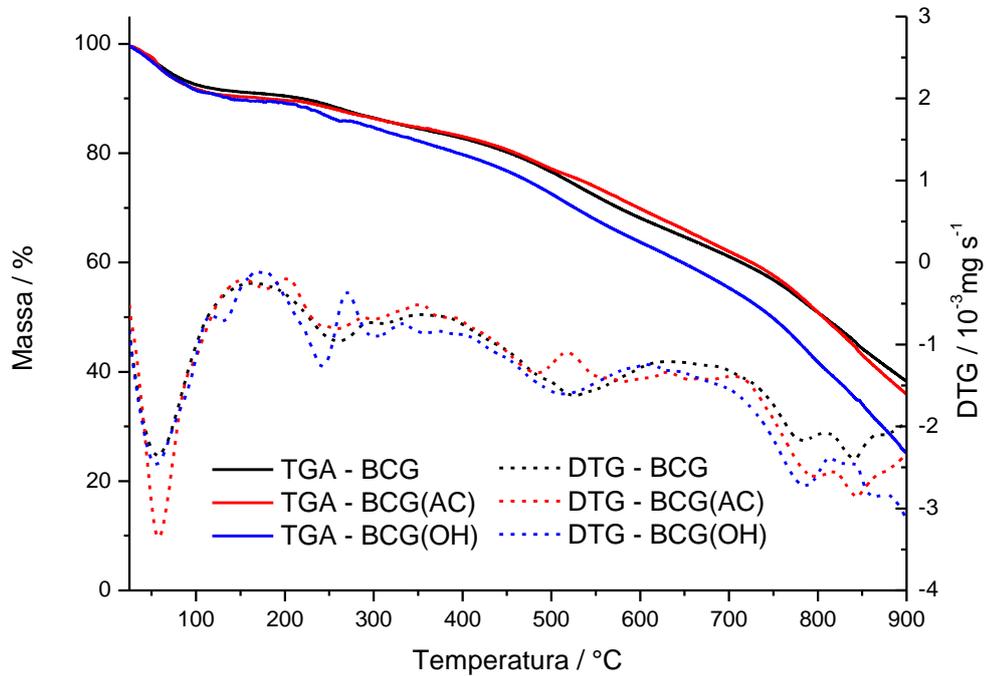
Figura 28 - Termogramas dos biocarvões sem funcionalização.



Fonte: Do autor (2023).

Os termogramas dos biocarvões funcionalizados com glutaraldeído e β -ciclodextrina se encontram na Figura 29. Ao contrário dos termogramas dos biocarvões não funcionalizados, os termogramas de BCG, BCG(AC) e BCG(OH) apresentam uma perda de massa entre 200 e 300 °C. Essa perda de massa, provavelmente, se deve à presença da β -ciclodextrina, sendo mais uma evidencia da funcionalização. Nota-se também que a perda de massa de BCG(OH) na faixa de 200 a 300 °C é levemente maior que aquela observada para os outros materiais, o que pode indicar um teor maior de β -ciclodextrina na superfície e, portanto, uma maior eficiência da funcionalização.

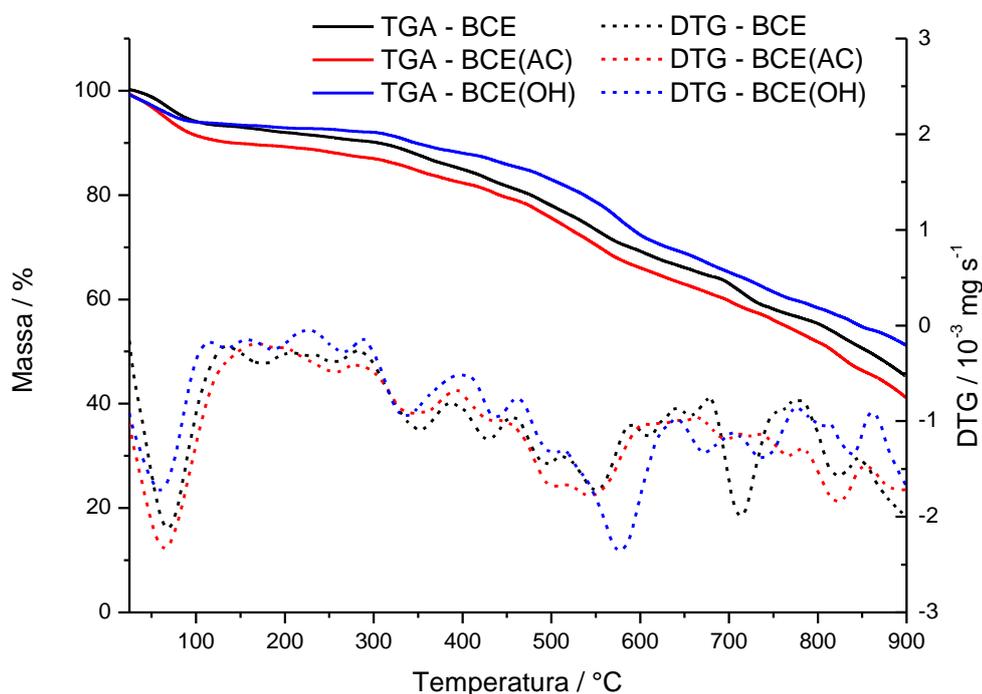
Figura 29 - Termogramas dos biocarvões funcionalizados com glutaraldeído e β -ciclodextrina.



Fonte: Do autor (2023).

Os termogramas dos biocarvões funcionalizados com epícloridrina e β -ciclodextrina se encontram na Figura 30. Assim como observado nos termogramas de BCG, BCG(AC) e BCG(OH), as curvas de decomposição térmica dos biocarvões funcionalizados com epícloridrina e β -ciclodextrina apresentam perda de massa em função da presença de β -ciclodextrina entre 200 e 300 °C. Todavia, a perda de massa observada nesses materiais é menos expressiva, o que pode indicar um menor teor de β -ciclodextrina na superfície dos materiais e, conseqüentemente, uma menor eficiência da funcionalização, como sugerido pelos resultados de FTIR.

Figura 30 - Termogramas dos biocarvões funcionalizados com epícloridrina e β -ciclodextrina.



Fonte: Do autor (2023).

Após as análises de FTIR, Raman e termogravimetria, foram selecionados apenas os materiais BC, BC(OH), BCG(OH) e BCE(OH) para as demais análises e estudos de adsorção. A escolha dos materiais BC e BC(OH) é justificada para fins de comparação dos efeitos de pré-tratamento alcalino e funcionalização dos materiais nas suas propriedades adsorptivas. A escolha dos materiais BCG(OH) e BCE(OH) se baseou no fato de que esses materiais apresentaram mudanças sutis nos resultados de FTIR (bandas em 1028 cm^{-1} ligeiramente mais intensas) e TGA (maiores taxas de decomposição térmica entre 200 e 300 °C), o que pode sugerir uma funcionalização mais eficiente. A sua escolha também foi feita para fins de comparação entre as diferentes metodologias de funcionalização empregadas.

5.2.4 Ponto de carga zero (PCZ) e grupos ácidos e básicos

A determinação do pH_{PCZ} de um material tem o objetivo de investigar a natureza química da sua superfície. Formalmente, o ponto de carga zero (PCZ) é definido como as condições de solução nas quais a densidade superficial de cargas do material é igual a zero (FUERSTENAU e PRADIP, 2005). Sendo assim, considerando o material sólido em contato

com uma solução, se $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, haverá o predomínio de cargas negativas na superfície do material. Conseqüentemente, se $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, haverá o predomínio de cargas positivas na superfície do material.

Os valores de PCZ, bem como os teores de grupos ácidos e básicos obtidos para os materiais selecionados estão resumidos na tabela 3. Os valores de pH_{PCZ} obtidos para os materiais estão bem próximos da neutralidade, exceto para BCE(OH), que apresentou valor de pH_{PCZ} relativamente alto (9,67). Valores elevados de PCZ podem estar associados à presença de grupos funcionais com elevado valor de pK_a , tais como grupos fenol ou álcool na superfície do biocarvão. Já a presença de grupos funcionais com valor mais baixo de pK_a (como ácidos carboxílicos), tendem a reduzir o valor do PCZ (CASTRO et al., 2022). As curvas de $(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}})$ em função de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para cada biocarvão se encontram nos anexos (Figura A3).

A determinação do teor de grupos ácidos e básicos dos materiais foi realizada por meio de titulações condutimétricas, as quais revelaram que todos os biocarvões produzidos apresentam um teor maior de grupos ácidos do que básicos. Não foram observadas diferenças expressivas entre os teores de grupos ácidos e básicos dos diferentes materiais estudados. Entretanto, nota-se que os materiais funcionalizados apresentam maior teor de grupos básicos que o seu precursor, BC(OH). Essa diferença pode estar associada à presença da ciclodextrina na superfície dos materiais, uma vez que os grupos hidroxila presentes na sua estrutura podem atuar como bases. Além disso, a redução no teor de grupos ácidos observada em BCE(OH) pode indicar uma redução no teor de grupos fenol por ocasião da funcionalização. As curvas de titulação obtidas se encontram nos anexos (Figura A4).

Tabela 3 - Valores de pH_{PCZ} e grupos ácidos e básicos dos materiais produzidos.

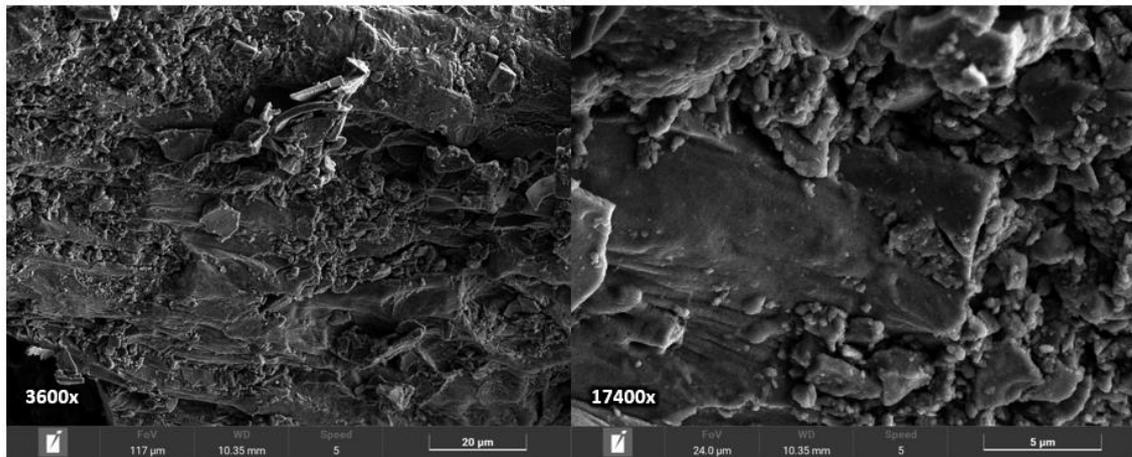
Biocarvão	pH_{PCZ}	Grupos básicos (mmol/g)	Grupos ácidos (mmol/g)
BC	7,85	0,869	1,21
BC(OH)	7,12	0,588	1,60
BCG(OH)	7,91	0,873	1,67
BCE(OH)	9,67	0,801	1,10

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura dos materiais selecionados. Pelas imagens obtidas para BC (Figura 31) é possível notar que esse material

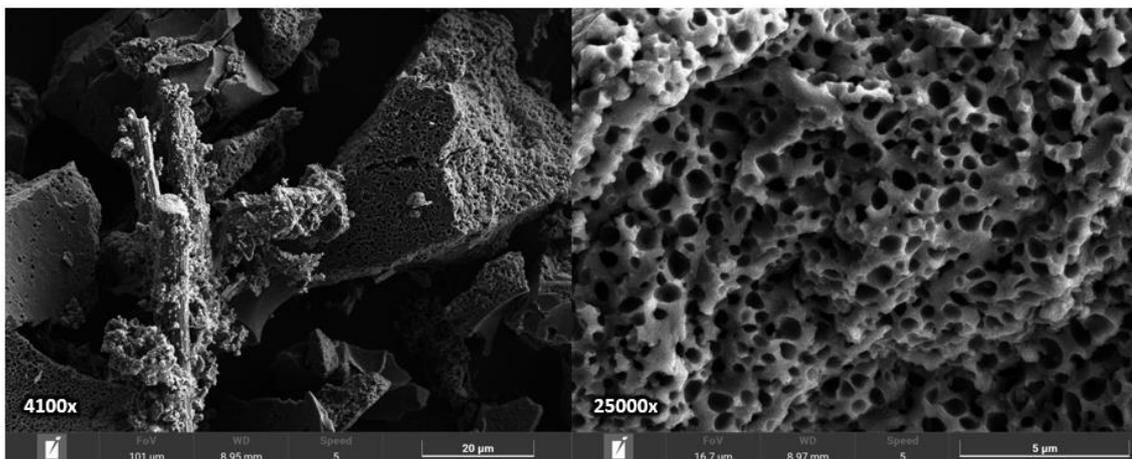
apresenta baixa porosidade, o que pode ser explicado pela baixa temperatura de pirólise empregada na sua produção. De fato, a pirólise de biomassa em temperaturas de até 400 °C promovem alterações muito pequenas na porosidade e na área superficial dos materiais (LENG et al., 2021). Todavia, o pré-tratamento das cascas de café com NaOH promoveu um aumento significativo da porosidade do biocarvão BC(OH), como pode ser verificado na Figura 32. O pré-tratamento de cascas de café com soluções concentradas de NaOH resulta na remoção de sua camada superficial, formada por ceras e resinas, o que deixa a celulose estrutural da casca exposta, além de promover danos à estrutura das fibras (YIGA et al., 2020; YIGA et al., 2021).

Figura 31 - Imagens MEV de BC.



Fonte: Do autor (2023).

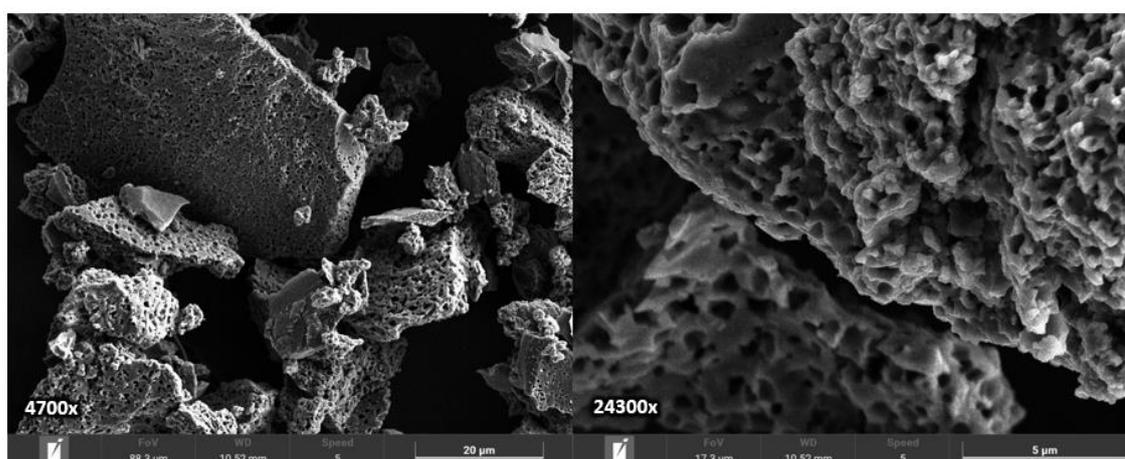
Figura 32 - Imagens MEV de BC(OH).



Fonte: Do autor (2023).

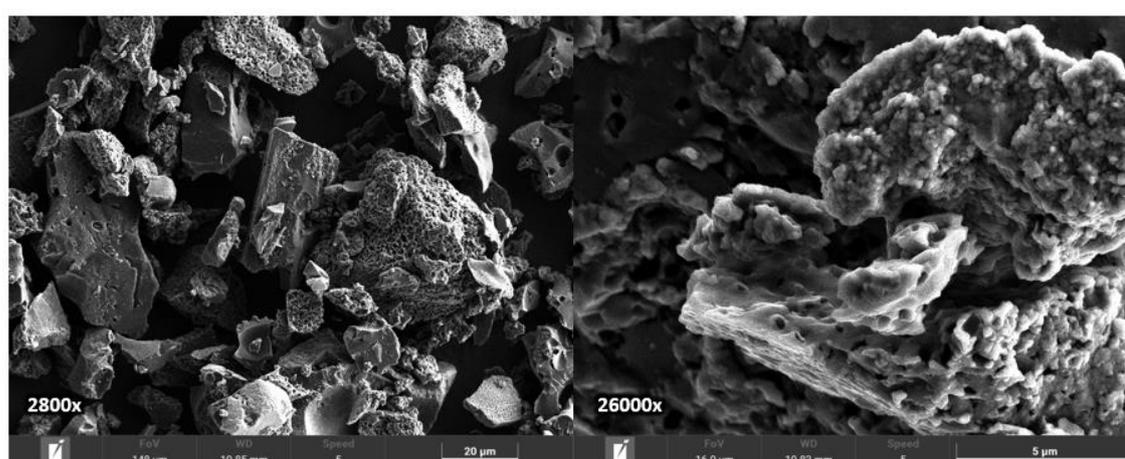
Nas Figuras 33 e 34 estão as imagens MEV dos materiais BCG(OH) e BCE(OH), respectivamente. É possível observar pelas imagens que a estrutura majoritariamente porosa de BC(OH) se mantém após a funcionalização. Entretanto, devido às condições drásticas do meio reacional (alta concentração de NaOH), a superfície das partículas sofreu um ataque químico, resultando num “desgaste” superficial com aumento de rugosidade. A porosidade observada nos materiais BC(OH), BCG(OH) e BCE(OH) pode justificar a dificuldade na observação de sinais específicos da ciclodextrina nas análises por FTIR e espectroscopia Raman.

Figura 33 - Imagens MEV de BCG(OH).



Fonte: Do autor (2023).

Figura 34 - Imagens MEV de BCE(OH).



Fonte: Do autor (2023).

Após a obtenção das imagens por MEV, as amostras de biocarvão foram submetidas à análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) a fim de obter a composição

elementar da superfície dos materiais. As quantidades de cada elemento (% em massa) encontradas na superfície dos biocarvões estão resumidas na tabela 4. A presença de elementos como O, P, K, Ca, Mg, S e Fe em cascas de café já foi reportada na literatura (SETTER et al., 2020), o que é coerente com a composição observada para BC. A presença de elementos como Na e Si observada nos biocarvões funcionalizados pode estar associada a impurezas nos reagentes utilizados na funcionalização. A presença de Cl em BCE(OH) pode estar associada aos íons cloreto liberados após a reação com a epícloridrina. É importante destacar que a porosidade da superfície dos biocarvões pode mascarar a quantidade observada dos elementos devido ao próprio mecanismo de funcionamento da técnica de EDS, o que torna questionável uma discussão sobre a eficácia da funcionalização com base nos dados de composição elementar da superfície. As curvas obtidas pela técnica de EDS, possibilitando a identificação dos elementos estão contidas nos anexos (Figura A5).

Tabela 4 - Composição elementar na superfície dos biocarvões.

Elemento	Quantidade (% massa)			
	BC	BC(OH)	BCG(OH)	BCE(OH)
O	10,86	3,65	4,96	4,59
Na	-	-	1,09	0,96
Mg	0,34	-	0,47	0,4
Si	-	-	0,11	-
P	0,36	-	0,10	0,08
S	0,12	-	0,10	0,04
Cl	-	-	-	0,05
K	2,93	0,11	-	-
Ca	1,62	1,25	0,82	1,19
Fe	-	-	0,13	0,06

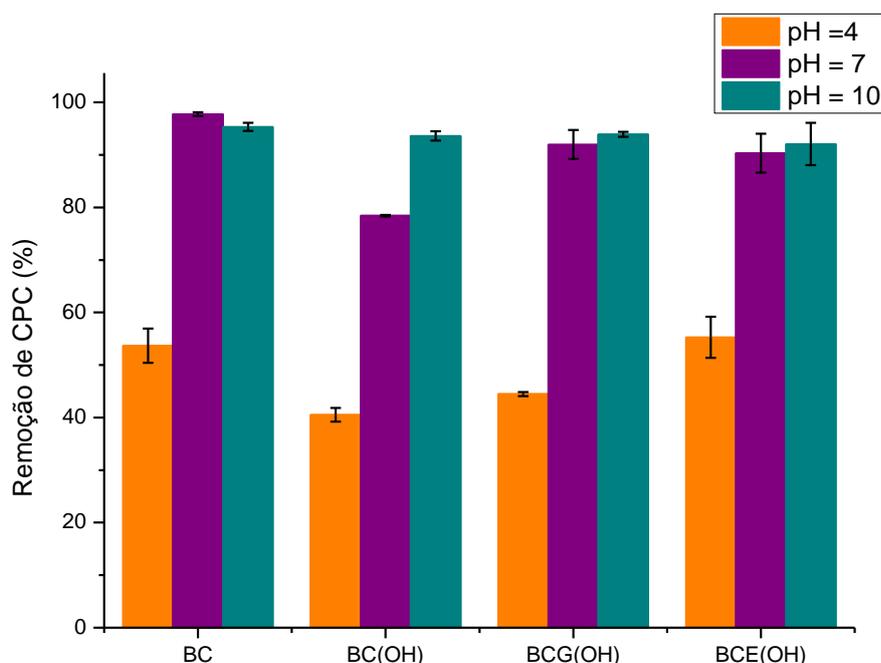
5.3 Estudos de adsorção

5.3.1 Efeito do pH na adsorção de CPC e SDBS

Para investigar o efeito do pH na capacidade adsorptiva dos materiais foram selecionados três valores de pH (pH = 4, pH = 7 e pH = 10). Os valores de pH foram selecionados com base nos valores de pH_{PCZ} dos materiais, assim, foi selecionado um valor de pH abaixo do PCZ, um

valor de pH próximo ao PCZ e um valor de pH acima do valor de PCZ. Os resultados do efeito do pH na adsorção do surfactante CPC estão esquematizados na Figura 35.

Figura 35 - Efeito do pH na adsorção de CPC (10 mL de solução de CPC 50 mg L⁻¹ e 0,0200 g de adsorvente).

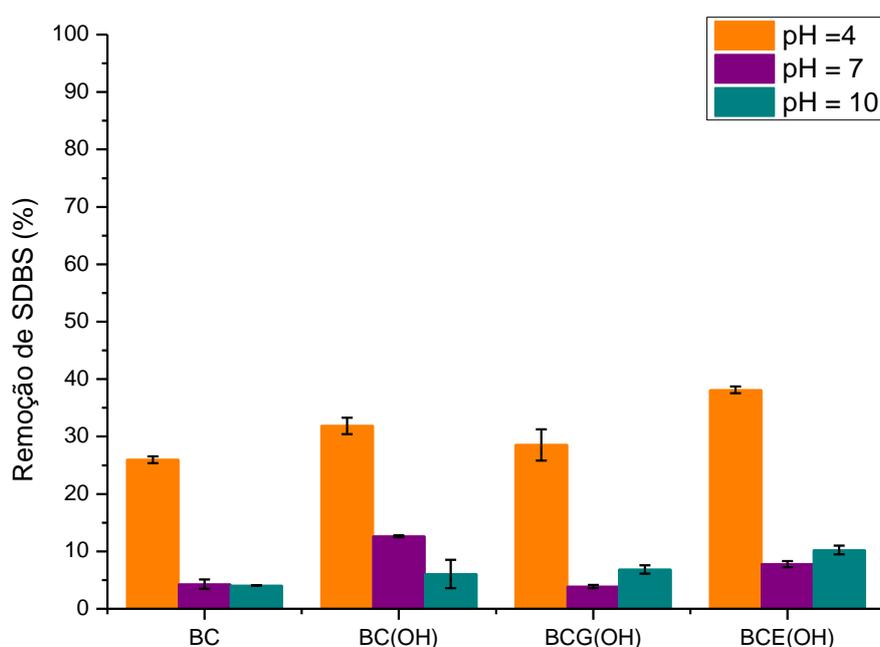


Fonte: Do autor (2023).

É possível notar que a adsorção de CPC é bastante favorecida em valores de pH próximos do PCZ ou superiores (remoção maior que 80% para todos os materiais), enquanto a adsorção em pH = 4 é desfavorecida. Esse resultado pode ser compreendido ao considerar a distribuição de cargas na superfície do material. Em pH acima do pH_{PCZ} há o predomínio de cargas negativas na superfície do material, o que favorece a interação com o CPC, um surfactante catiônico, por interações eletrostáticas. O oposto ocorre em pH inferior ao pH_{PCZ} , uma vez que surgem repulsões de natureza eletrostática entre as moléculas do surfactante e os grupos positivamente carregados na superfície do material. No entanto, a despeito da repulsão eletrostática, em pH = 4 são observadas remoções de CPC superiores a 40% para todos os materiais, o que pode sugerir outros mecanismos de adsorção como interações hidrofóbicas e do tipo π - π .

Na Figura 36 está esquematizado o efeito do pH na adsorção do surfactante SDBS. Aqui, novamente, se observa a tendência da adsorção de seguir o padrão de distribuição de cargas superficiais do material. O SDBS, ao contrário do CPC, é um surfactante aniônico, sendo, portanto, adsorvido preferencialmente em pH abaixo do pH_{PCZ} , como observado. Todavia, mesmo no melhor valor de pH, a adsorção do SDBS se mostrou pouco eficaz para todos os materiais, atingindo uma remoção de até 38% em BCE(OH), mas inferior a 30% nos demais materiais. A adsorção de SDBS nos valores de pH = 7 e 10 foi menor que 15% para todos os materiais.

Figura 36 - Efeito do pH na adsorção de SDBS (10 mL de solução de SDBS 50 mg L^{-1} e 0,0200 g de adsorvente).



Fonte: Do autor (2023).

Para ambos os surfactantes, não foi possível observar uma tendência clara entre os materiais funcionalizados e não funcionalizados. Isso se deve à concentração relativamente baixa (50 mg L^{-1}) utilizada nos estudos de efeito do pH. De forma geral, o pH se mostrou um fator importante na capacidade adsortiva dos materiais, influenciando a adsorção de CPC e SDBS. O pH selecionado para os experimentos subsequentes envolvendo CPC foi o pH = 7, enquanto os experimentos subsequentes envolvendo SDBS foram realizados em pH = 4.

5.3.2 Cinética de adsorção

Os estudos da cinética de adsorção do CPC foram conduzidos em pH neutro, embora a adsorção em pH = 10 tenha se mostrado mais vantajosa em alguns materiais. Essa escolha é justificada pela proximidade com sistemas reais de aplicação prática e também por simplicidade operacional (elimina a necessidade de ajuste de pH das soluções de surfactante). Os estudos de cinética de adsorção foram realizados utilizando 0,0200 g de biocarvão em contato com 10 mL de solução de surfactante 50 mg L⁻¹ por períodos de tempo pré-estabelecidos. A investigação da cinética de adsorção do surfactante SDBS foi conduzida em pH = 4, por ser o melhor valor de pH para a adsorção de SDBS para todos os materiais dentro da faixa de pH estudada.

As curvas de q_e em função do tempo obtidas para ambos os contaminantes nos materiais estudados se encontram na Figura 37. Após a obtenção das curvas, foram realizados o ajuste não linear dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem e Elovich. Os parâmetros dos ajustes, bem como os parâmetros estatísticos (R^2 ajustado e soma dos quadrados dos resíduos, ERRSQ) utilizados para avaliar a qualidade dos mesmos se encontram resumidos na Tabela 5.

Figura 37 - Curvas de cinética de adsorção (continua).

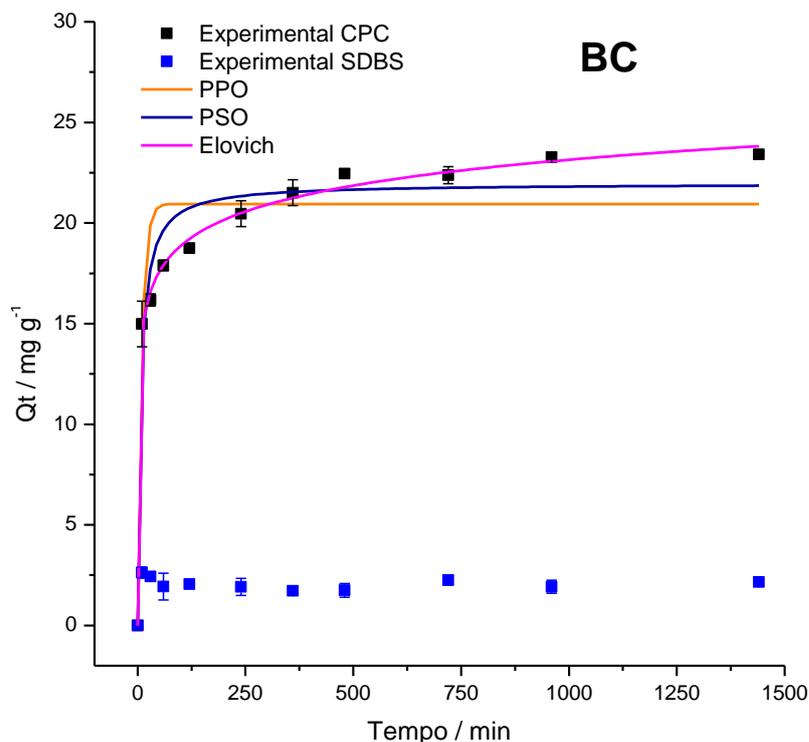


Figura 37 - Curvas de cinética de adsorção (continua).

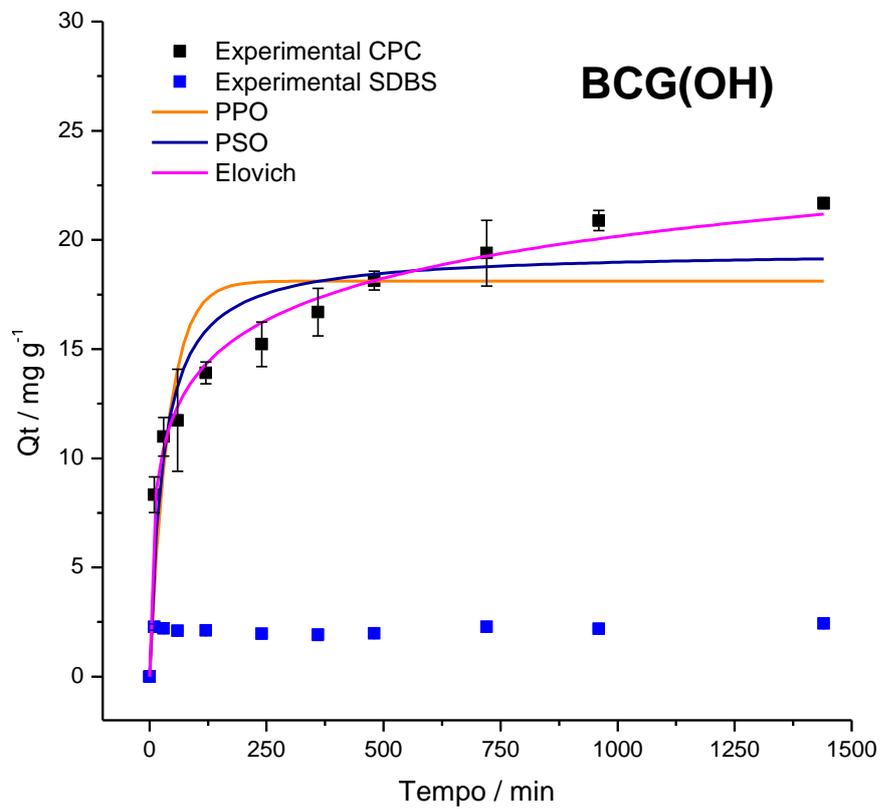
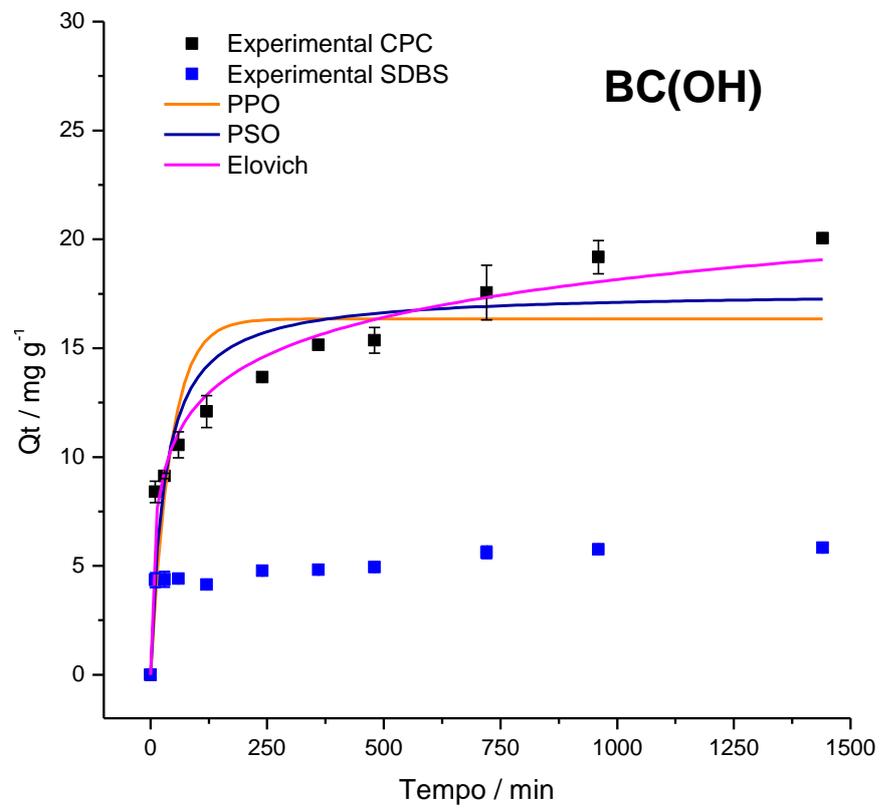
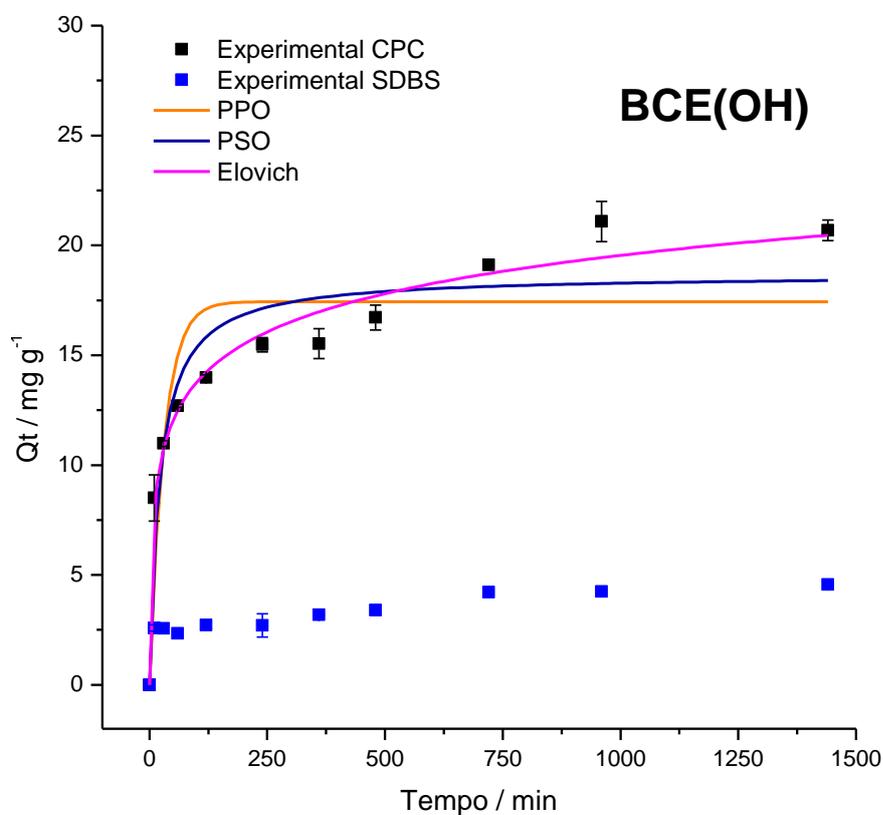


Figura 37 - Curvas de cinética de adsorção (conclusão).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos de adsorção de CPC.

Modelos	Parâmetros	BC	BC(OH)	BCG(OH)	BCE(OH)
PPO	q_e	20,9484	16,3437	18,1168	17,4388
	k_1	0,1020	0,0235	0,0252	0,0328
	R^2 ajustado	0,8838	0,7582	0,8091	0,8114
	ERRSQ	47,1206	72,0029	69,2176	62,7827
PSO	q_e	21,9637	17,6075	19,5021	18,6732
	k_2	0,0065	0,0019	0,0018	0,0025
	R^2 ajustado	0,9495	0,8630	0,9040	0,8985
	ERRSQ	20,4756	40,7992	34,7906	33,7905
Elovich	α	479,267	3,4559	3,9607	5,9586
	B	0,5384	0,3982	0,3602	0,3977

R² ajustado	0,9967	0,9736	0,9897	0,9803
ERRSQ	1,3478	7,8562	3,7518	6,5544

O ajuste de modelos cinéticos para a adsorção de SDBS não foi possível pois o equilíbrio foi atingido rapidamente, o que resultaria num resultado pouco confiável dos ajustes. Para todos os materiais o equilíbrio da adsorção de CPC é atingido em tempos próximos a 24 horas e o modelo com melhor ajuste para todos os materiais foi o modelo de Elovich (maiores valores de R^2 ajustado e menores valores de ERRSQ). Os valores elevados do parâmetro α sugerem elevadas taxas iniciais de adsorção, especialmente para o material BC, enquanto os valores baixos do parâmetro B (constante de dessorção) indicam que o fenômeno da dessorção é desfavorável.

Além dos ajustes de modelos cinéticos clássicos (PPO, PSO e Elovich), foi realizado um ajuste do modelo de Weber-Morris, um modelo cinético difusional. Para isso, foi realizado a plotagem de curvas de q_t em função de $t^{1/2}$ (Figura 38), conforme a Equação 30. O ajuste gerou uma curva com múltiplas regiões lineares. Os parâmetros obtidos com o ajuste do modelo de Weber-Morris se encontram na Tabela 6.

Figura 38 - Curvas de ajuste do modelo de Weber-Morris para a adsorção de CPC (continua).

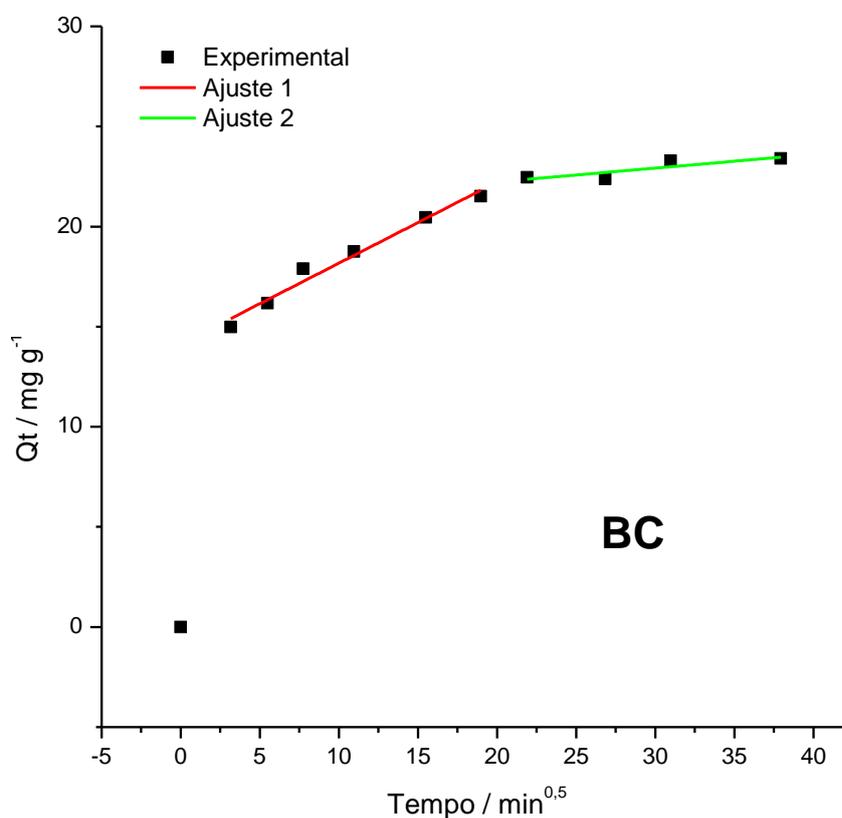


Figura 38 - Curvas de ajuste do modelo de Weber-Morris para a adsorção de CPC (continua).

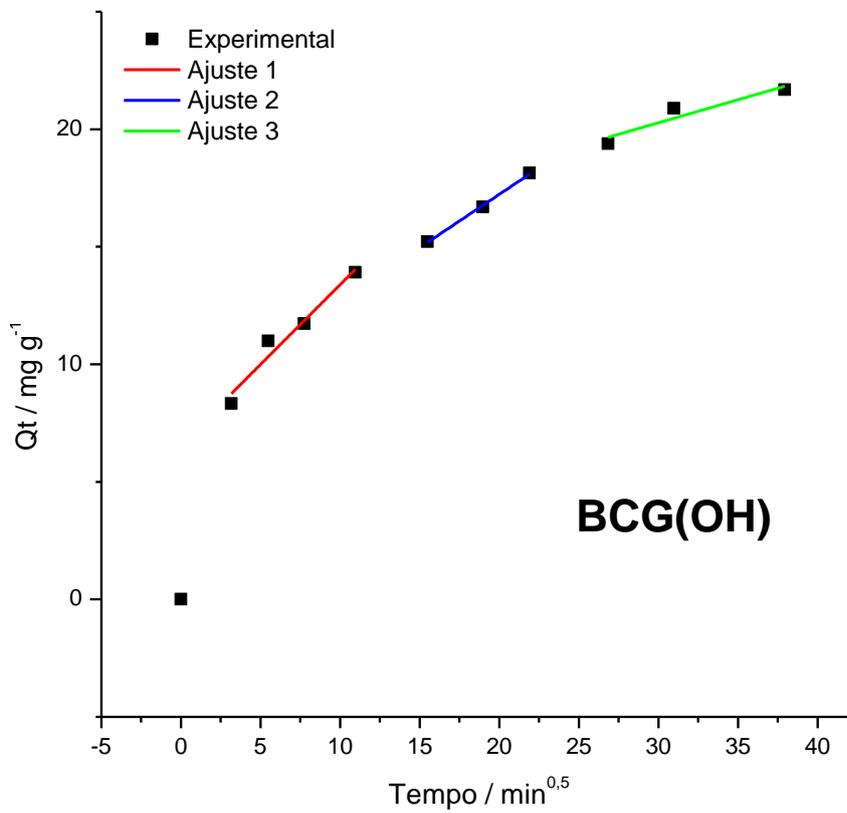
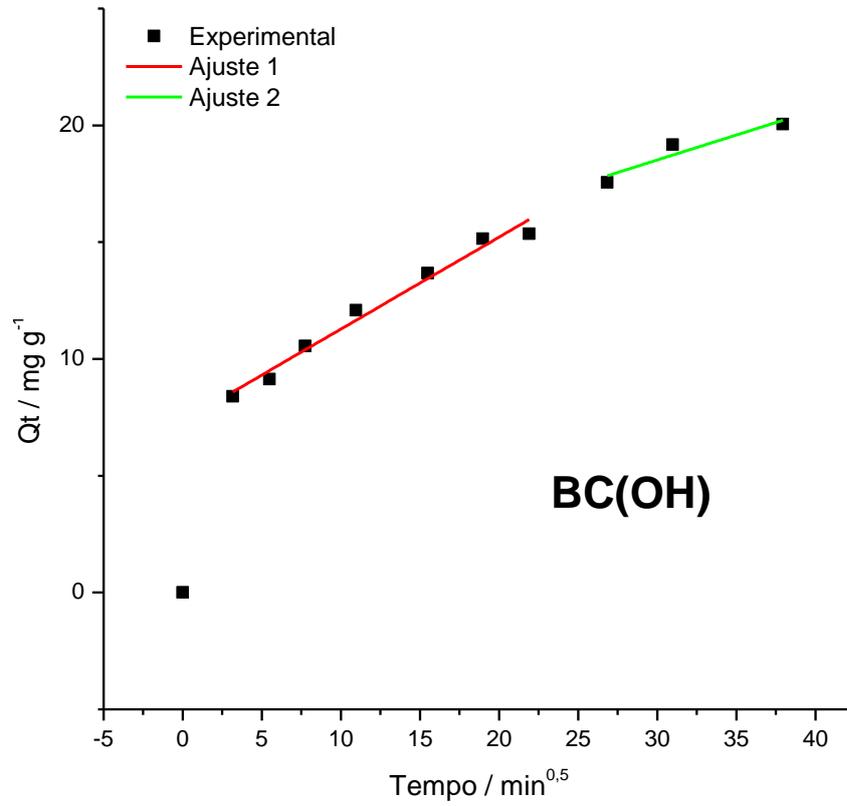
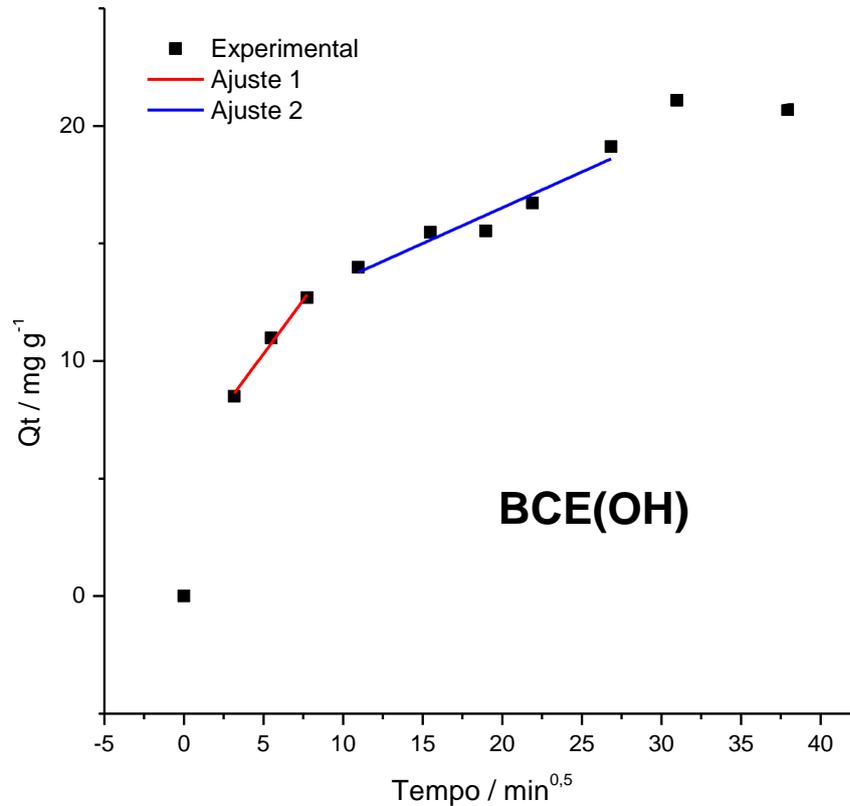


Figura 38 - Curvas de ajuste do modelo de Weber-Morris para a adsorção de CPC (conclusão).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste do modelo de Weber-Morris.

Parâmetros		BC	BC(OH)	BCG(OH)	BCE(OH)
Ajuste 1	k_{di}	0,4053	0,3936	0,6790	0,9155
	C	14,1204	7,3429	6,5983	5,7274
	R^2	0,9702	0,9767	0,9381	0,9803
Ajuste 2	k_{di}	0,0688	0,2139	0,4534	0,3042
	C	20,8567	12,1013	8,1606	10,4368
	R^2	0,8745	0,8046	0,9962	0,9056
Ajuste 3	k_{di}	-	-	0,1960	-
	C	-	-	14,3953	-
	R^2	-	-	0,8003	-

O ajuste do modelo de Weber-Morris resultou em duas regiões lineares para os materiais não funcionalizados, três regiões lineares para BCG(OH) e duas regiões lineares para BCE(OH), o que sugere que o processo de adsorção ocorre em duas ou três etapas para esses materiais. Além disso os valores da constante C para todos os materiais foram maiores que zero, ou seja, tanto a difusão no filme líquido quanto a difusão intrapartícula são etapas determinantes do processo de adsorção. Os elevados valores de C obtidos também indicam que o filme líquido sobre as partículas do adsorvente possui um efeito importante na cinética de adsorção (SILOVIC et al., 2010; VALDERRAMA et al., 2008).

5.3.3 Equilíbrio de adsorção

A fim de investigar o comportamento dos sistemas adsorvato-adsorvente no equilíbrio, bem como a capacidade adsorptiva dos materiais estudados, foram obtidas as isotermas de adsorção (Figura 39) nos mesmos valores de pH utilizados nos estudos de cinética. Posteriormente, o ajuste não linear dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips foi realizado (Tabelas 7 e 8).

Figura 39 - Isotermas de adsorção (continua).

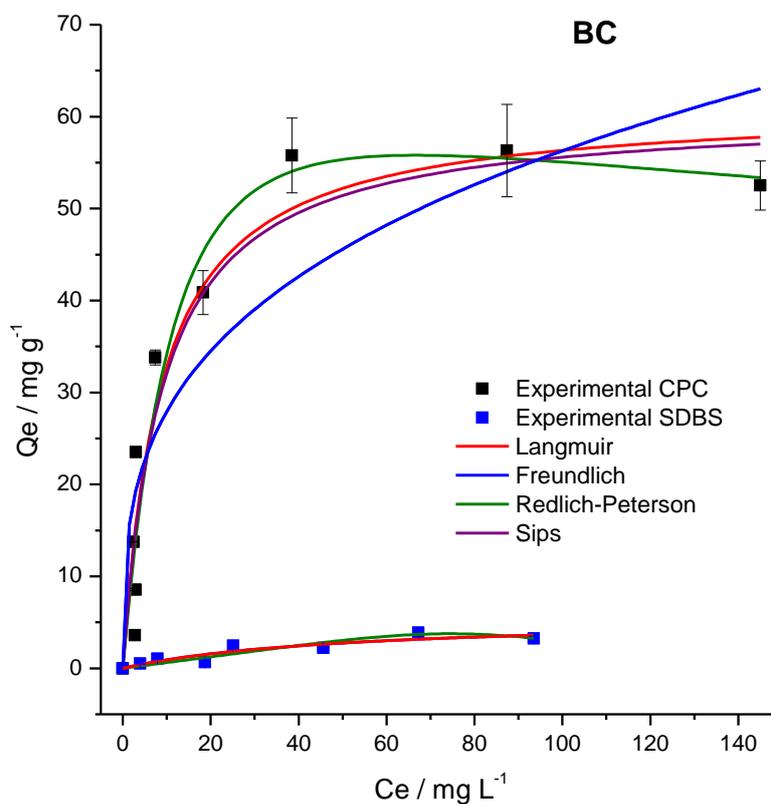


Figura 39 - Isotermas de adsorção (continua).

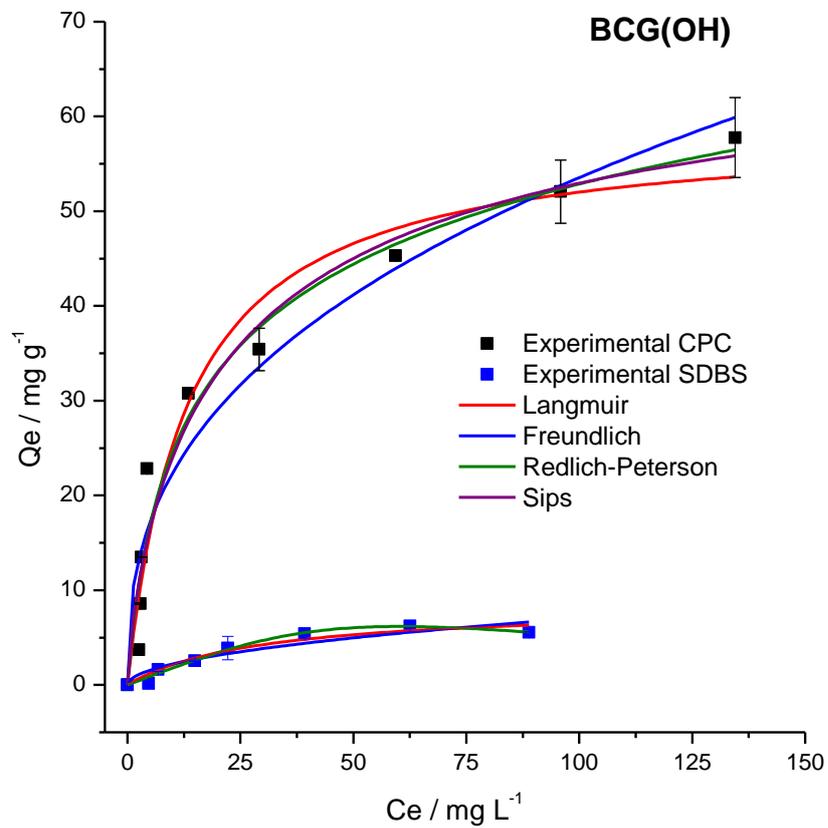
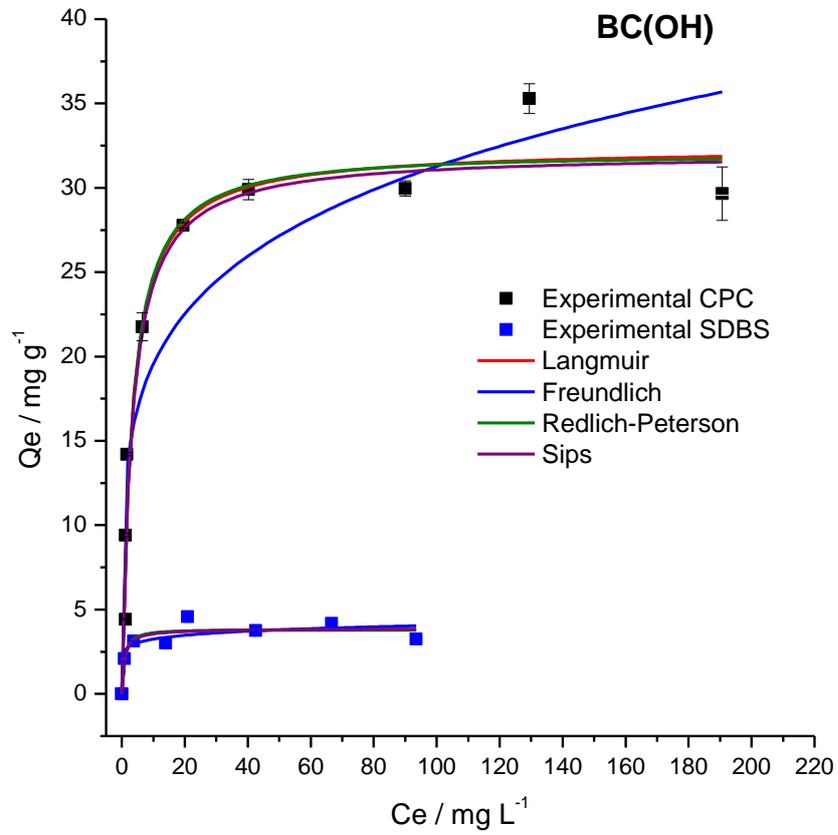
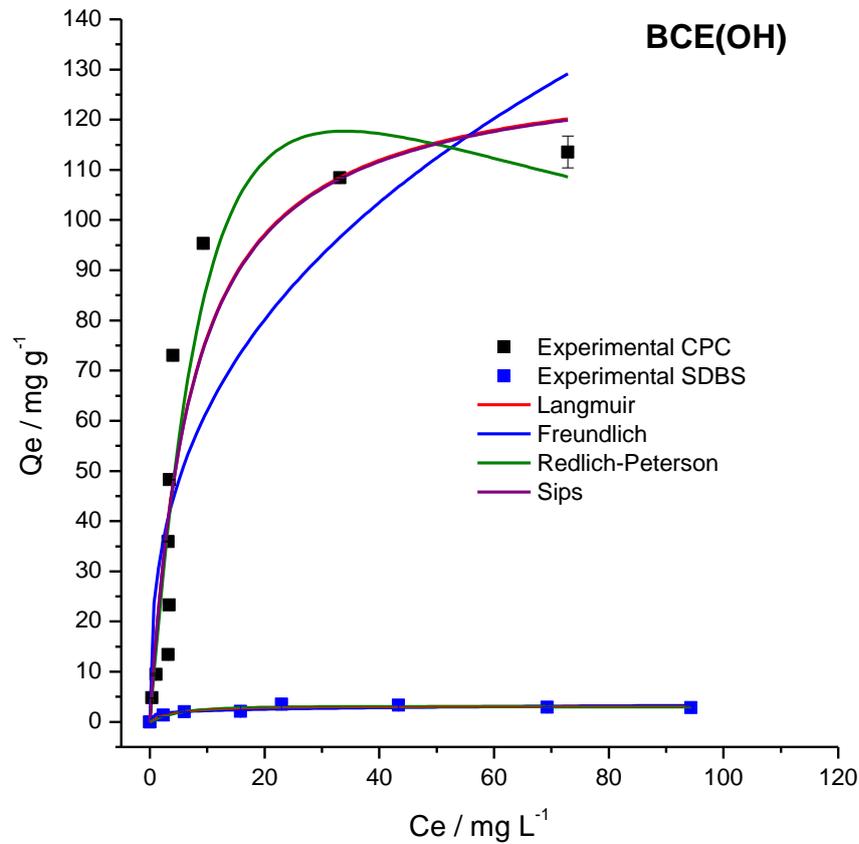


Figura 39 - Isotermas de adsorção (conclusão).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 7 - Parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de CPC.

Modelos	Parâmetros	BC	BC(OH)	BCG(OH)	BCE(OH)
Langmuir	q_m	61,1757	31,1890	58,8907	130,3536
	K_L	0,1162	0,3478	0,0757	0,1531
	R^2 ajustado	0,9152	0,9673	0,9510	0,8251
	ERRSQ	327,642	32,114	165,637	2556,922
Freundlich	K_F	13,8819	12,2243	9,3526	26,5158
	n	3,2896	4,9018	2,6394	2,7088
	R^2 ajustado	0,7902	0,8537	0,9388	0,7546
	ERRSQ	810,447	178,909	206,935	4068,783
Redlich-Peterson	K_R	5,4111	10,0963	6,5062	13,8073
	a_R	0,0380	0,3029	0,2385	0,0270

	β	1,1829	1,0063	0,8379	1,3350
	R² ajustado	0,9216	0,9537	0,9554	0,8679
	ERRSQ	264,933	49,536	132,070	1947,644
	K_s	6,8492	9,9534	6,4160	19,8822
	a_s	0,1132	0,3104	0,0899	0,1528
Sips	β_s	1,0000	1,0000	0,7526	1,0000
	R² ajustado	0,9020	0,9527	0,9507	0,8001
	ERRSQ	331,396	50,579	145,800	2557,124

Tabela 8 - Parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de adsorção de SDBS.

Modelos	Parâmetros	BC	BC(OH)	BCG(OH)	BCE(OH)
Langmuir	q_m	5,5383	3,8463	8,3900	3,2302
	K_L	0,0198	1,3425	0,0342	0,2910
	R² ajustado	0,8279	0,8691	0,9341	0,8737
	ERRSQ	2,031	1,615	2,402	1,027
Freundlich	K_F	0,2828	2,5988	0,6875	1,5077
	n	1,7605	10,3027	1,9777	5,8471
	R² ajustado	0,8168	0,8184	0,8650	0,8025
	ERRSQ	2,162	2,241	4,924	1,606
Redlich-Peterson	K_R	0,0627	4,7124	0,1801	0,6275
	a_R	4,86 x 10 ⁻¹¹	1,1630	5,62 x 10 ⁻⁵	0,1140
	β	5,1798	1,0138	2,3208	1,1252
	R² ajustado	0,8129	0,8437	0,9760	0,8615
	ERRSQ	1,841	1,607	0,731	0,939
Sips	K_s	0,1158	5,1690	0,2870	0,9404
	a_s	0,0204	1,3327	0,0343	0,2913
	β_s	0,9793	0,9177	1,0000	1,0000
	R² ajustado	0,7935	0,8433	0,9210	0,8485
	ERRSQ	2,031	1,611	2,402	1,027

A adsorção de SDBS se mostrou pouco expressiva em todos os materiais, com valores máximos experimentais de q_e de 3,88 mg g⁻¹ em BC, 4,58 mg g⁻¹ em BC(OH), 6,23 mg g⁻¹ em

BCG(OH) e $3,51 \text{ mg g}^{-1}$ em BCE(OH). Os ajustes de modelos de isothermas para a adsorção de SDBS se mostraram bastante semelhantes, sendo o modelo de Langmuir o que melhor se ajustou para todos os materiais, exceto BCG(OH), que apresentou melhor ajuste como modelo de Sips.

A adsorção de CPC, por outro lado, se mostrou bastante favorável em todos os materiais, o que pode ser verificado pelo formato das isothermas (isothermas do tipo H, classe I) (GILES et al., 1974). Os modelos de Langmuir e Sips apresentaram os melhores ajustes para todos os materiais, considerando os maiores valores de R^2 ajustado e menores ERRSQ. O ajuste por Redlich-Peterson se mostrou inapropriado para os materiais BC, BC(OH) e BCE(OH) por apresentar valores de β maiores que 1, o que está em desacordo com os pressupostos do próprio modelo. Sendo assim, o modelo de Langmuir foi considerado o modelo que melhor se ajustou nos sistemas investigados. O modelo de Langmuir já foi utilizado para descrever a adsorção de CPC em outros materiais adsorventes (BAE et al., 2012; ABD EL-LATEEF et al., 2018).

É válido mencionar que isothermas da classe H apresentam menos adequação de ajuste de modelos clássicos de isothermas devido ao seu formato, que conta com um aumento quase vertical dos valores de q_e no início da curva da isoterma. Isso justifica os valores relativamente altos de ERRSQ obtidos nos ajustes da isoterma de Langmuir, especialmente no caso de BCE(OH). Entretanto, a aplicação dos pressupostos da isoterma de Langmuir (superfície homogênea, sítios de adsorção idênticos e não interação entre moléculas adsorvidas) nos sistemas em questão é questionável devido à natureza heterogênea dos biocarvões, principalmente biocarvões obtidos em baixas temperaturas de pirólise, o que foi verificado pelos resultados de espectroscopia Raman.

Entre os materiais não funcionalizados, foi observado que a adsorção de CPC em BC foi mais favorável do que em BC(OH). É possível, portanto, que os grupos funcionais básicos exerçam um papel importante como sítios de adsorção, uma vez que BC(OH) apresenta menor teor de grupos básicos do que BC. Após a funcionalização de BC(OH), porém, a capacidade adsortiva dos materiais aumentou, o que pode, novamente, estar associado ao aumento no teor de grupos básicos, confirmado pela titulação condutimétrica.

De forma geral, observa-se que a adsorção ocorre de forma expressiva para os dois materiais funcionalizados, sobretudo em BCE(OH), com um q_e máximo obtido de $113,57 \text{ mg g}^{-1}$ e um q_e máximo previsto de 130 mg g^{-1} pelo modelo de Langmuir. É evidente, portanto, que a funcionalização do biocarvão com epícloridrina e β -ciclodextrina promoveu um aumento significativo na capacidade adsortiva do material. Dessa forma, o estudo de adsorção fornece uma evidência do sucesso da funcionalização do biocarvão, algo que não pode ser obtido de

forma conclusiva pelas técnicas de caracterização utilizadas. Entretanto, a ineficiência da adsorção de SDBS em BCE(OH) pode sugerir que a adsorção de CPC não se deve simplesmente à complexação do surfactante com a ciclodextrina (uma vez que o SDBS também forma complexos de inclusão com a ciclodextrina facilmente), mas também conta com a contribuição do efeito de cargas superficiais do material e interações hidrofóbicas. Além disso, é possível que a repulsão gerada por cargas na superfície dos biocarvões acabe por impedir a formação dos complexos de inclusão entre a ciclodextrina e o SDBS, tornando a adsorção desfavorável.

A capacidade adsortiva observada para todos os materiais, especialmente BCE(OH), se mostrou superior às reportadas em outros trabalhos (Tabela 9), o que demonstra o potencial de aplicação dos materiais produzidos na remoção de surfactantes de meios aquosos.

Tabela 9 - Capacidades adsortivas de CPC reportadas na literatura para diferentes adsorventes.

Adsorvente	q_m (mg g ⁻¹)	pH	Referência
Nanopartículas de Fe ⁰	99,3	pH > 8	ABD EL-LATEEF et al., 2018
Pirita (FeS ₂)	77,0	7	BAE et al., 2012
Calcário	2,77	9,9	MA et al., 2013
Caolim	40,0	3,7	
Carbon Black	66,57	Não informado	GUPTA e BHAGWAT, 2005

5.3.4 Termodinâmica de adsorção

A fim de investigar o efeito da temperatura na capacidade adsortiva dos materiais, bem como obter os parâmetros termodinâmicos associados ao processo de adsorção, as isotermas de adsorção de CPC em BC(OH) e BCE(OH) foram reproduzidas nas temperaturas de 35 °C e 45 °C. A escolha do material BCE(OH) para os estudos termodinâmicos é justificada por esse ter sido o material que demonstrou maior capacidade adsortiva e, portanto, maior potencial de aplicação. A escolha do material BC(OH) para a realização dos estudos termodinâmicos foi feita para fins de comparação entre um material funcionalizado e o seu precursor sem funcionalização.

Após a obtenção das isotermas em diferentes temperaturas foi realizado o ajuste do modelo de Langmuir em cada uma das curvas, uma vez que esse modelo foi considerado o que

apresentou melhor ajuste na descrição do comportamento dos sistemas em questão, a 25 °C. Além do ajuste da isoterma de Langmuir foi realizado também o ajuste da isoterma de Sips. As isotermas obtidas em diferentes temperaturas, bem como as curvas de ajuste de Langmuir e Sips, se encontram na Figura 40 e os parâmetros de ajuste obtidos estão resumidos nas Tabelas 10 e 11.

Figura 40 - Isotermas de adsorção de CPC em diferentes temperaturas (continua).

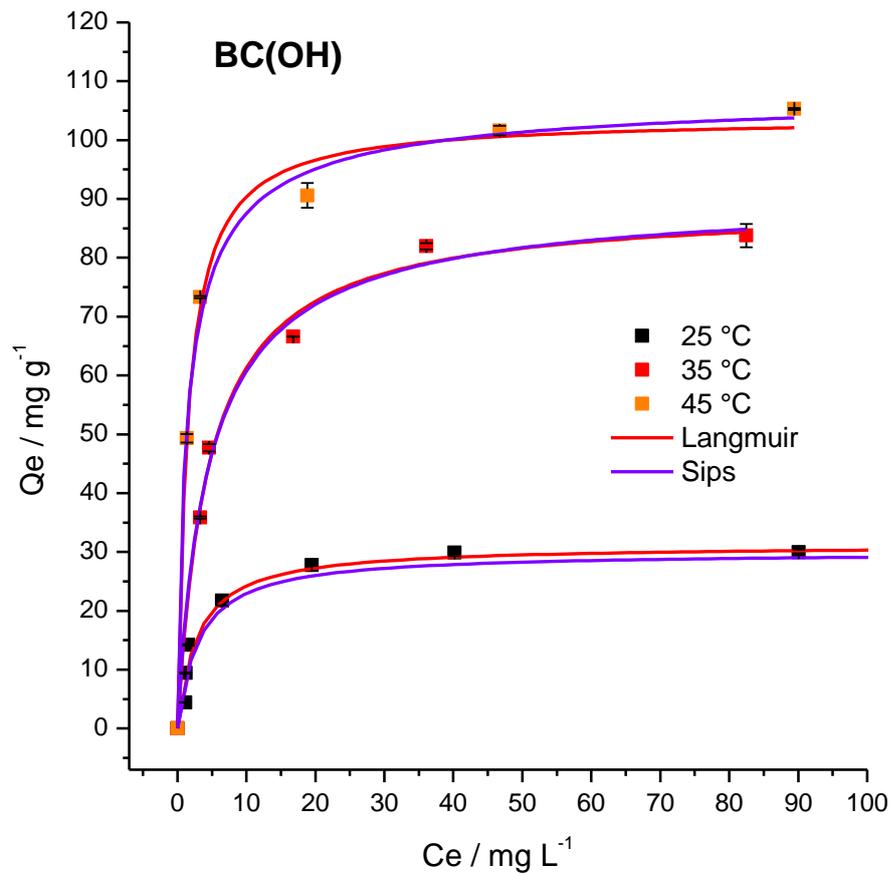
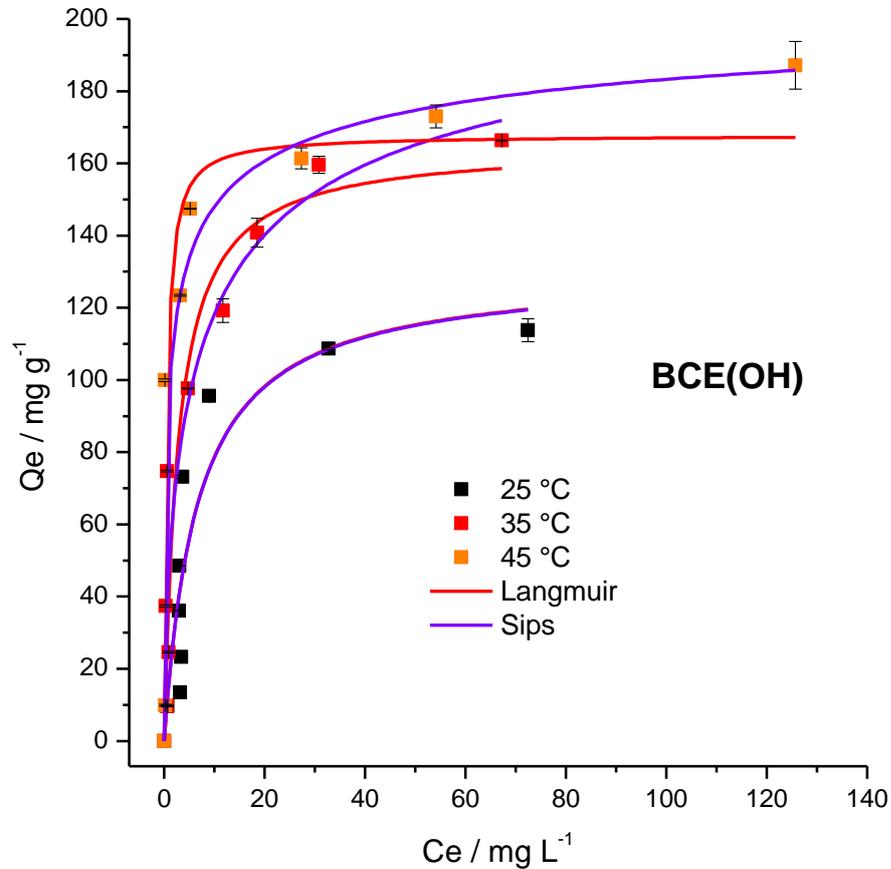


Figura 40 - Isotermas de adsorção de CPC em diferentes temperaturas (conclusão).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 10 - Parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Parâmetros	Materiais	
		BC(OH)	BCE(OH)
25	q_m	31,1890	130,3536
	K_L	0,3478	0,1531
	R^2 ajustado	0,9673	0,8251
	ERRSQ	32,114	2556,922
35	q_m	88,9713	165,1193
	K_L	0,2216	0,3614
	R^2 ajustado	0,9921	0,8805
	ERRSQ	32,322	3771,305

45	q_m	103,7863	167,8216
	K_L	0,6727	2,1300
	R² ajustado	0,9929	0,7700
	ERRSQ	45,385	7153,319

Tabela 11 - Parâmetros de ajuste do modelo de Sips em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Parâmetros	Materiais	
		BC(OH)	BCE(OH)
25	K_s	9,7543	19,8822
	as	0,3251	0,1528
	β_s	1,0000	1,0000
	R² ajustado	0,9506	0,8001
	ERRSQ	41,672	2557,124
35	K_s	21,4168	64,8290
	as	0,2361	0,2977
	β_s	0,9330	0,6018
	R² ajustado	0,9897	0,8926
	ERRSQ	31,517	2966,246
45	K_s	77,1913	180,8358
	as	0,7129	0,8454
	β_s	0,7724	0,4249
	R² ajustado	0,9925	0,8001
	ERRSQ	36,062	5182,190

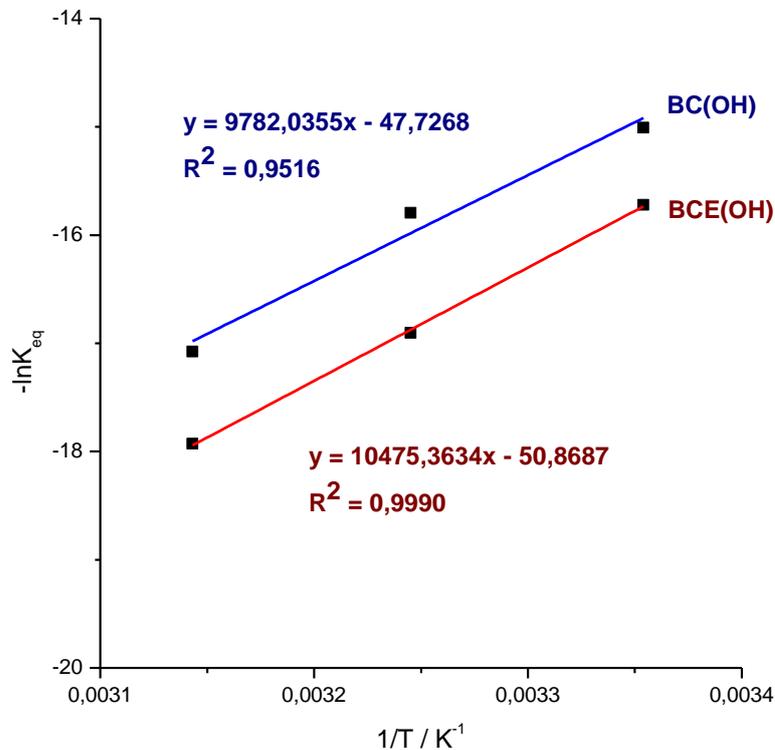
Em ambos os materiais foi possível notar que a adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura. Para ambos os materiais, as concentrações de equilíbrio para os menores valores de concentração inicial investigados, em temperaturas de 35 e 45 °C, ficaram abaixo do limite de quantificação da técnica analítica em questão (espectrofotometria no UV-vis). Tais pontos com concentração negativa foram desconsiderados no ajuste dos modelos de isothermas. Além disso, pontos com concentração inicial de 300, 350, 400 e 500 mg L⁻¹ foram adicionados nas isothermas de BCE(OH) a fim de possibilitar a visualização da saturação da superfície do adsorvente.

Para o material BC(OH) foi observado que os ajustes pela isoterma de Langmuir e Sips foram adequados, todavia, o ajuste por isoterma de Sips se mostrou melhor nas temperaturas de 35 e 45 °C e, portanto, foi escolhido como melhor modelo para obtenção das constantes de equilíbrio. Além disso, não foi possível observar uma tendência monótona de variação da constante de Langmuir, K_L , em função da temperatura, o que impossibilita uma aplicação confiável da equação de van't Hoff. A determinação das constantes de equilíbrio de adsorção pode ser feita por meio da constante de Sips, K_S , de forma análoga ao que é feito a partir da constante de Langmuir (LIMA et al., 2019).

Para o material BCE(OH), de forma semelhante, o modelo de Sips foi escolhido para obtenção das constantes de equilíbrio por ter sido o modelo com melhor ajuste nas temperaturas de 35 e 45°C.

De posse dos parâmetros de ajuste das isotermas de Sips, as constantes de equilíbrio de adsorção, K_{eq} , foram obtidas por meio da Equação 48 (ignorando os efeitos de força iônica) e uma curva de $-\ln K_{eq}$ em função de $1/T$ (Figura 41) foi construída de acordo com a equação de van't Hoff (Equação 45). Então os parâmetros termodinâmicos de adsorção (Tabela 12) foram obtidos a partir das equações 42 e 43.

Figura 41 - Curva de $-\ln K_{eq}$ em função de $1/T$ para a adsorção de CPC.



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de CPC.

Parâmetros		Materiais	
		BC(OH)	BCE(OH)
K_{eq} (L mol ⁻¹)	25 °C	3,297 x 10 ⁶	6,720 x 10 ⁶
	35 °C	7,238 x 10 ⁶	2,191 x 10 ⁷
	45 °C	2,690 x 10 ⁷	6,112 x 10 ⁷
ΔH° (kJ/mol)		81,333	87,097
ΔS° (J/K)	25 °C	397,58	422,83
	35 °C	395,26	424,09
	45 °C	397,88	422,83
ΔG° (kJ/mol)	25 °C	-37,205	-38,970
	35 °C	-40,468	-43,587
	45 °C	-45,254	-47,425

O processo adsorptivo de CPC em ambos os materiais se mostrou endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$), ou seja, foi favorecido com o aumento da temperatura, apresentou uma variação positiva de entropia e $\Delta G^\circ < 0$, o que significa que o processo é favorecido no estado de equilíbrio, um reflexo dos elevados valores de K_{eq} . Pelos valores dos parâmetros termodinâmicos é possível concluir que a adsorção de CPC é entropicamente dirigida. Isso pode ser explicado em termos do efeito hidrofóbico. As moléculas de CPC possuem uma longa cadeia hidrofóbica que interage com as moléculas de água por forças do tipo dipolo permanente-dipolo induzido. Entretanto, essa interação resulta na formação de uma estrutura rígida, semelhante a uma gaiola, de moléculas de água ao redor da molécula do surfactante, reduzindo o número de graus de liberdade das moléculas de água. Ao adsorverem, as moléculas do surfactante passam a interagir com os sítios de adsorção no adsorvente, liberando as moléculas de água da camada de solvatação e aumentando a entropia do sistema. O ganho entrópico resultante desse processo é suficientemente grande para compensar o ganho de entalpia e a perda de entropia do surfactante em si (ao ser adsorvida, a molécula do surfactante perde graus de liberdade), tornando o processo espontâneo nas condições experimentais avaliadas (KRONBERG, 2016).

As diferenças na capacidade adsorptiva de BC(OH) quando comparada à de BCE(OH) pode estar associada à presença de β -ciclodextrina na superfície do material. No entanto, a

termodinâmica da formação de complexos de inclusão com β -ciclodextrina é complexa e frequentemente não pode ser explicada simplesmente em termos de uma contribuição entrópica do efeito hidrofóbico clássico (BIEDERMANN et al., 2014; PAUL et al., 2016). Ou seja, não é possível concluir de forma direta pelos parâmetros termodinâmicos que a funcionalização foi bem sucedida. O aumento na capacidade adsortiva do material funcionalizado pode ser um resultado do tratamento alcalino que o material sofre durante o processo de funcionalização, ou mesmo devido ao efeito da incorporação do agente de *crosslink* na superfície sem que ocorra necessariamente o ancoramento da ciclodextrina.

Assim, possíveis mecanismos de adsorção de CPC em BC(OH) incluem, além da interação de cargas, forças hidrofóbicas e forças do tipo π - π entre o anel piridínico do CPC e a matriz aromática do biocarvão. Para a adsorção em BCE(OH), além dos mecanismos supracitados, é possível incluir a formação de complexos de inclusão entre o CPC e a β -ciclodextrina e eventuais interações entre o CPC e grupos funcionais oriundos da incorporação dos agentes de *crosslink*, como hidroxilas, no caso da incorporação da β -ciclodextrina não ter ocorrido de forma expressiva.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de biocarvões a partir de cascas de café consiste numa alternativa fácil e barata de aproveitamento dos resíduos agrícolas oriundos da produção de café. Além disso, a possibilidade de pré-tratamento da biomassa e funcionalização dos biocarvões ampliam ainda mais a diversidade de propriedades físico-químicas dos materiais, bem como o seu potencial de aplicação, apesar de elevarem consideravelmente os custos de produção. No presente trabalho foram investigados os efeitos de duas metodologias de pré-tratamento da biomassa e duas metodologias de funcionalização dos biocarvões com β -ciclodextrina, com a seleção de quatro materiais para realização de testes de adsorção de surfactantes. As técnicas de caracterização utilizadas não foram capazes de fornecer evidências conclusivas sobre o sucesso da funcionalização. Entretanto, os estudos de adsorção dos surfactantes CPC e SDBS demonstraram que os materiais funcionalizados apresentam maior capacidade adsortiva de CPC quando comparados aos materiais não funcionalizados, embora a adsorção do surfactante SDBS não tenha se mostrado favorável em nenhum dos materiais investigados.

O material que apresentou a maior capacidade adsortiva nas condições experimentais avaliadas foi BCE(OH), com capacidades adsortivas máximas experimentais de CPC de 113,57

mg g⁻¹ (pH = 7 a 25 °C) e 187,13 mg g⁻¹ (pH = 7 a 45 °C), bem superiores às aquelas reportadas na literatura em trabalhos anteriores. A melhora na capacidade adsorptiva dos materiais após a funcionalização, contudo, não permite concluir que o ancoramento da β-ciclodextrina foi bem sucedido. Os estudos termodinâmicos revelaram que a adsorção nos materiais é um processo endotérmico e entropicamente dirigido.

De forma geral, todos os materiais investigados apresentaram potencial de aplicação na remediação ambiental, particularmente na remoção do surfactante CPC de efluentes industriais e urbanos, onde esse contaminante é mais comum. No entanto, uma caracterização mais detalhada, como a obtenção da área superficial dos materiais por estudos de adsorção de N₂ e investigação dos grupos funcionais por técnicas de RMN de estado sólido, precisam ser realizadas para que uma avaliação mais completa do efeito do pré-tratamento e da funcionalização nas propriedades dos materiais seja possível. Além disso, uma investigação mais aprofundada das propriedades adsorptivas dos materiais BCG e BCE (biocarvões funcionalizados produzidos a partir de biomassa não tratada) se faz necessária para se determinar a viabilidade e/ou necessidade de uma etapa anterior de pré-tratamento da biomassa. Por fim, estudos futuros avaliando a adsorção de outros contaminantes poderão fornecer mais *insights* sobre a funcionalização e expandir o potencial de aplicação dos materiais.

REFERÊNCIAS

- ABD EL-LATEEF, H. M.; KHALAF ALI, M. M.; SALEH, M. M. Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, 268, p. 497-505, 2018.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 393, p. 122383, 2020.
- BAE, S.; MANNAN, M. B.; LEE W. Adsorption of cationic cetylpyridinium chloride on pyrite surface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 18, p. 1482-1488. 2012.
- BAMDAD, H.; HAWBOLDT, K.; MACQUARRIE, S. Nitrogen Functionalized Biochar as a Renewable Adsorbent for Efficient CO₂ Removal. **Energy & Fuels**, 32, n. 11, p. 11742-11748, 2018.
- BIEDERMANN, F.; NAU, W. M.; SCHNEIDER, H. J. The Hydrophobic Effect Revisited—Studies with Supramolecular Complexes Imply High-Energy Water as a Noncovalent Driving Force. **Angewandte Chemie International Edition**, 53, p. 11158-11171, 2014.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, 12, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BUATES, J.; IMAI, T. Biochar functionalization with layered double hydroxides composites: Preparation, characterization, and application for effective phosphate removal. **Journal of Water Process Engineering**, 37, 2020.

CAGLAR, E.; DONAR, Y. O.; SINAG, A.; BIROGUL, I.; BILGE, S.; AYDINCAK, K.; PLIEKHOV, O. Adsorption of anionic and cationic dyes on biochars, produced by hydrothermal carbonization of waste biomass: effect of surface functionalization and ionic strength. **Turkish Journal of Chemistry**, 42, n. 1, p. 86, 2018.

CASTRO, A. E. de; MARTINHO, F. S.; BARBOSA, M. L.; FRANCA, J. R.; RIBEIRO-SOARES, J.; FERREIRA, G. M. D.; FERREIRA, G. M. D. Influence of Methyl Groups in Triphenylmethane Dyes on Their Adsorption on Biochars from Coffee Husks. **Water, Air, & Soil Pollution**, 233, n. 180, p. 1-21, 2022.

CASTRO, A. E. de; PENIDO, E. S.; SOUZA, T. F.; CAMARGOS, J. B.; LOBATO, R. L. M.; RIBEIRO-SOARES, J.; FERREIRA, G. M. D.; FERREIRA, G. M. D. Biochars from modified sugarcane bagasse for manganese removal from mining effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, p. 110761, 2023.

CHATTERJEE, R.; SAJJADI, B.; CHEN, W. Y.; MATTERN, D. L.; EGIEBOR, N. O.; HAMMER, N.; RAMAN, V. Low Frequency Ultrasound Enhanced Dual Amination of Biochar: A Nitrogen-Enriched Sorbent for CO₂ Capture. **Energy & Fuels**, 33, n. 3, p. 2366-2380, 2019.

CHATTERJEE, R.; SAJJADI, B.; MATTERN, D. L.; CHEN, W. Y.; ZUBATIUK, T.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J.; EGIEBOR, N. O.; HAMMER, N. Ultrasound cavitation intensified amine functionalization: A feasible strategy for enhancing CO₂ capture capacity of biochar. **Fuel**, 225, p. 287-298, 2018.

CHEN, K.; MA, F.; WANG, Q.; WANG, Y.; ZHUANG, X.; ZHANG, X.; MAO, H.; ZHANG, Y. Disinfection Effect of Hexadecyl Pyridinium Chloride on SARS-CoV-2 in vitro. **Intervirology**, 66, p. 8-15, 2022.

CHOI, Y. K.; JANG, H. M.; KAN, E.; WALLACE, A. R.; SUN, W. Adsorption of phosphate in water on a novel calcium hydroxide-coated dairy manure-derived biochar. **Environmental Engineering Research**, 24, n. 3, p. 434-442, 2019.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2nd Ed. Oxford University Press, 2012.

CNA: Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. <https://www.cnabrazil.org.br/publicacoes/vbp-e-projetado-em-r-1-20-trilhao-em-2021>. Acesso em: 02 de outubro de 2022.

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

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environment International**, 28, p. 337-348, 2002.

CUI, X.; MAO, S.; LIU, M.; YUAN, H.; DU, Y. Mechanism of Surfactant Micelle Formation. **Langmuir**, 24, p. 10771-10775, 2008.

DEL VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, 39, p. 1033-1046, 2004.

DONG, J.; SHEN, L.; SHAN, S.; LIU, W.; QI, Z.; LIU, C.; GAO, X. Optimizing magnetic functionalization conditions for efficient preparation of magnetic biochar and adsorption of Pb(II) from aqueous solution. **Science of the Total Environment**, 806, p. 151442, 2022.

DONG, K.; LI, L.; CHEN, C.; TENGBE, M. S.; CHEN, K.; SHI, Y.; WU, X.; QIU, X. Impacts of cetylpyridinium chloride on the behavior and brain neurotransmitter levels of juvenile and adult zebrafish (*Danio rerio*). **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, 259, p. 109393, 2022.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, 76-77, p. 137-152, 1998.

EGYED, O. Spectroscopic studies on β -cyclodextrin, **Vibrational Spectroscopy**, 1, p. 225-227, 1990.

ENIKOLOPYAN, N. S.; MARKEVITCH, M. A.; SAKHONENKO, L. S.; ROGOVINA, S. Z.; OSHMYAN, V. G. Kinetics of Epoxide Resins Formation from Epichlorohydrin and Bisphenol-A. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 20, p. 1231-1245, 1982.

FAHEEM; BAO, J. G.; ZHENG, H.; TUFAIL, H.; IRSHAD, S.; DU, J. Adsorption-assisted decontamination of Hg(II) from aqueous solution by multi-functionalized corncob-derived biochar. **Rsc Advances**, 8, n. 67, p. 38425-38435, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, 57, p. 385-471. 1906.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, 114-115, p. 9-26, 2005.

GAIDAMAUSKAS, E.; NORKUS, E.; BUTKUS, E.; CRANS, D. C.; GRINCIENE, G. Deprotonation of β -cyclodextrin in alkaline solutions. **Carbohydrate Research**, 344, p. 250-254, 2009.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, 225, p. 137-146, 2017.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GONZÁLEZ-PÉREZ, A.; CZAPKIEWICZ, J.; PRIETO, G.; RODRÍGUEZ, J. R. Second critical micelle concentration of dodecyldimethylbenzylammonium chloride in aqueous solution at 25° C. **Colloid and Polymer Science**, 281, p. 1191-1195, 2003.

GUL, A.; KHALIGH, N. G.; JULKAPLI, N. M. Surface modification of Carbon-Based Nano-adsorbents for the Advanced Wastewater Treatment. **Journal of Molecular Structure**, 1235, p. 130148, 2021.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, 288, p. 111100, 2019.

GUPTA, S. D.; BHAGWAT, S. S. Adsorption of Surfactants on Carbon Black - Water Interface. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 26, n. 1, p. 111-120, 2005.

GUSAIN, R.; KUMAR, N.; RAY, S. S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. **Coordination Chemistry Reviews**, 405, p. 213111, 2020.

HAIT, S. K.; MAJHI, P. R.; BLUME, A.; MOULIK, S. P. A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and Its Interaction with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, JR 400 and LM 200. **The Journal of Physical Chemistry B**, 107, p.3650-3658, 2003.

HSU, C. J.; CHENG, Y. H.; HUANG, Y. P.; ATKINSON, J. D.; HSI, H. C. A novel synthesis of sulfurized magnetic biochar for aqueous Hg(II) capture as a potential method for environmental remediation in water. **Science of the Total Environment**, 784, p. 147240, 2021.

IBRAHIM, I.; TSUBOTA, T.; HASSAN, M. A.; ANDOU, Y. Surface functionalization of biochar from oil palm empty fruit bunch through hydrothermal process. **Processes**, 9, n. 1, p. 1-14, 2021.

ISAEVA, V. I.; VEDENYAPINA, M. D.; KURMYSHEVA, A. Y.; WEICHHREBE, D.; NAIR, R. R.; NGUYEN, N. P. T.; KUSTOV, L. M. Modern carbon-based materials for adsorptive

removal of organic and inorganic pollutants from water and wastewater. **Molecules**, 26, n. 21, 2021.

ISLAM, F.; WANG, J.; FAROOQ, M. A.; KHAN, M. S. S.; XU, L.; ZHU, J.; ZHAO, M.; MUNOS, S.; LI, Q. X.; ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, 111, p. 332–351, 2018.

JANISSEN, B.; HUYNH, T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry byproducts: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, 128, p. 110-117, 2018.

JIFA, W.; ZHIMING, Y.; XIUXIAN, S.; YOU, W.; XIHUA, C. Comparative researches on effects of sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate upon *Lateolabrax japonicus* biomarker system. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, 20, p. 465-470, 2005.

JINDRICH, J.; PITHA, J.; LINDBERG, B.; SEFFERS, P.; HARATA, K. Regioselectivity of alkylation of cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) and synthesis of its mono-2-O-methyl-, ethyl-, allyl, and-propyl derivatives. **Carbohydrate Research**, 266, p. 75-80, 1995.

KAMRAM, U.; PARK, S. Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO₂ capture: A review. **Journal of Cleaner Production**, 290, p. 125776, 2021.

KAWAMOTO, H. Lignin pyrolysis reactions. **Journal of Wood Sciences**, 63, p. 117-132, 2017.

KOKKINOS, E.; LAMPOU, A.; KELLARTZIS, I.; KARFARIDIS, D.; ZOUBOULIS, A. Thiol-Functionalization Carbonaceous Adsorbents for the Removal of Methyl-Mercury from Water in the ppb Levels. **Water**, 14, n. 1, 2022.

KRONBERG, B. The hydrophobic effect. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 22, p. 14-22, 2016.

KUMAR, M.; XIONG, X.; SUN, Y.; YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W.; HOU, D.; GUPTA, J.; BHASKAR, T.; PANDEY, A. Critical Review on Biochar-Supported Catalysts for Pollutant Degradation and Sustainable Biorefinery. **Advanced Sustainable Systems**, 4, n. 10, 2020.

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

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, 109, p. 495-504, 2016.

LENG, E.; GUO, Y.; CHEN, J.; LIU, S.; E, J.; XUE, Y. A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass. **Fuel**, 309, p. 122102, 2022.

LENG L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, W.; JIANG, S.; LI, H.; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the Total Environment**, 763, p. 144204, 2021.

LI, H.; HE, X.; WU, T.; JIN, B.; YANG, L.; QIU, J. Synthesis, modification strategies and applications of coal-based carbon materials. **Fuel Processing Technology**, 230, p. 107203, 2022.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, 41, p. 267-275, 2003.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, 273, p. 425-434, 2019.

LIU, B.; YU, Z.; SONG, X.; YANG, F. Effects of sodium dodecylbenzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate on the *Mytilus galloprovincialis* biomarker system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 73, p. 835-841, 2010.

LIU, Y.; LIU, Y.; GUO, R. Effect of Cyclodextrins on the Interaction Between BSA and Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate. **Journal of Solution Chemistry**, 40, p. 1140-1152, 2011.

LONAPPAN, L.; LIU, Y. X.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; SURAMPALLI, R. Y. Development of biochar-based green functional materials using organic acids for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, 244, p. 118841, 2020.

MA, K.; CUI, L.; DONG, Y.; WANG, T.; DA, C.; HIRASAKI, G. J.; BISWAL, S. L. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, 408, p. 164-172, 2013.

MAIBAUM, L.; DINNER, A. R.; CHANDLER, D. Micelle Formation and the Hydrophobic Effect. **Journal of Physical Chemistry**, 108, p. 6778-6781, 2004.

MEDEIROS, D. C. C. S.; NZEDIENGWU, C.; BENALLY, C.; MESSELE, S. A.; KWAK, J. H.; NAETH, M. A.; OK, Y. S.; CHANG, S. X.; EL-DIN, M. G. Pristine and engineered biochar for the removal of contaminants co-existing in several types of industrial wastewaters: A critical review. **Science of the Total Environment**, 809, p. 151120, 2022.

MIRANDA, T. M.; OLIVEIRA, A. R.; ANDRADE, L. M. D.; SILVA, G. F.; SILVA, J. G. da; FERREIRA, G. F.; DENADAI, A. M. L. Mechanisms of interaction of Cetylpyridinium chloride with *Staphylococcus aureus* in the presence of β -cyclodextrin. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 97, p. 205-215, 2020.

MIRANDA, T. M.; OLIVEIRA, A. R.; PEREIRA, J. R.; SILVA, J. G. da; LULA, I. S.; NASCIMENTO JR, C. S.; DENADAI, A. M. L. Inclusion vs. micellization in the

cethylpyridine chloride/ β -cyclodextrin system: A structural and thermodynamic approach. **Journal of Molecular Structure**, 1184, p. 289-297, 2019.

MORTIMER, R. G. **Physical Chemistry**. 3rd Ed. Elsevier Academic Press, 2008.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications**. Second Ed. John Wiley & Sons, 1999.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. Q. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2014.

OGOSHI, T.; IKEYA, M.; YAMAGISHI, T.; NAKAMOTO, Y.; HARADA, A. Enhancement of Water Solubility of Single-Walled Carbon Nanotubes by Formation of Host-Guest Complexes of Cyclodextrins with Various Guest Molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, 112, p. 13079-13083, 2008.

PAIVA, D. M. D.; GUIMARÃES, G. G. F.; TEIXEIRA, B. C.; CANTARUTTI, R. B. Value of Functionalized Charcoal for Increasing the Efficiency of Urea N Uptake: Insights into the Functionalization Process and the Physicochemical Characteristics of Charcoal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 43, 2019.

PAUL, B. K.; GHOSH, N.; MUKHERJEE, S. Interaction of Bile Salts with β -Cyclodextrins Reveals Nonclassical Hydrophobic Effect and Enthalpy–Entropy Compensation. **The Journal of Physical Chemistry B**, 120, p. 3963-3968, 2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; **Introdução à Espectroscopia**. 5. Ed. São Paulo: Cengage Learning. 2021.

QU, J.; DONG, M.; WEI, S.; MENG, Q.; HU, L.; HU, Q.; WANG, L.; HAN, W.; ZHANG, Y. Microwave-assisted one pot synthesis of β -cyclodextrin modified biochar for concurrent removal of Pb(II) and bisphenol a in water. **Carbohydrate Polymers**, 250, p. 117003, 2020.

RAO, C. T.; PITHA, J. Reactivities at the O-2, O-3, and O-6 positions of cycloamyloses in Hakomori methylation. **Carbohydrate Research**, 220, p. 209-213, 1991.

RASHEED, T.; SHAFI, S.; BILAL, M.; HUSSAIN, T.; SHER, F.; RIZWAN, K. Surfactants-based remediation as an effective approach for removal of environmental pollutants—A review. **Journal of Molecular Liquids**, 318, p. 113960, 2020.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, 63, n. 6, p. 1024, 1959.

RENNER, R. U.S. and European regulators and researchers disagree over risks of a common class of surfactants. **Environmental Science & Technology**, 31, p. 316–320, 1997.

RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO, L. G.; FALCÃO, N. P. S.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils. **Journal of Raman Spectroscopy**, 44, p. 283-289, 2013.

SAUCEDO-ALDERETE, R. O.; EIFERT, J. D.; BOYER, R. R.; WILLIAMS, R. C.; WELBAUM, G. E. Cetylpyridinium chloride direct spray treatments reduce Salmonella on cantaloupe rough surfaces. **Journal of Food Safety**, 38, p. 12471, 2018.

SETTER, C.; SILVA, F. T. M.; ASSIS, M. R.; ATAÍDE, C. H.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, 261, p. 116420, 2020.

SHABAN, S. M.; KANG, J.; KIM, D. H. Surfactants: Recent advances and their applications. **Composites Communications**, 22, p. 100537, 2020.

SHAKOOR, M. B.; YE, Z. L.; CHEN, S. Engineered biochars for recovering phosphate and ammonium from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, 779, p. 146240, 2021.

SHARMA, N.; BALDI, A. Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview. **Drug Delivery**, 23, n. 3, p. 729-747, 2016.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal of Chemical Physics**, 16, p. 490-495, 1948.

SVILOVIC, S.; RUSIC, D.; BASIC, A. Investigations of different kinetic models of copper ions sorption on zeolite 13X. **Desalination**, 259, p. 71-75, 2010.

SZEJTLI, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. **Chemical Reviews**, 98, n. 5, 1998.

TADROS, T. F. **An Introduction to Surfactants**. First Ed. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2014.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, 23, p. 771-779, 2010.

TAG, A. T.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YANIK, J. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 120, p. 200–206, 2016.

TIAN, B.; HUA, S.; TIAN, Y.; LIU, J. Cyclodextrin-based adsorbents for the removal of pollutants from wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, 28, p. 1317-1340, 2021.

VALDERRAMA, C.; GAMISANS, X.; HERAS, X.; FARRÁN, A.; CORTINA, J. L. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. **Journal of Hazardous Materials**, 157, p. 386-396, 2008.

VERSTEEG, D. J.; RAWLINGS, J. M. Bioconcentration and Toxicity of Dodecylbenzene Sulfonate (C12LAS) to Aquatic Organisms Exposed in Experimental Streams. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 44, p. 237-246, 2003.

WALY, S. M.; EL-WAKIL, A. M.; ABOU EL-MAATY, W. M.; AWAD, F. S. Efficient removal of Pb(II) and Hg(II) ions from aqueous solution by amine and thiol modified activated carbon. **Journal of Saudi Chemical Society**, 25, n. 8, 2021.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, 62, p. 33-86, 2017.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, 217, p. 240–261, 2018.

XIA, S.; HUANG, Y.; TANG, J.; WANG, L. Preparation of various thiol-functionalized carbon-based materials for enhanced removal of mercury from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, 26, n. 9, p. 8709-8720, 2019.

XIE, Y.; WANG, L.; LI, H.; WESTHOLM, L. J.; CARVALHO, L.; THORIN, E.; YU, Z.; YU, X.; SKREIBERG, O. A critical review on production, modification and utilization of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 161, p. 105405, 2022.

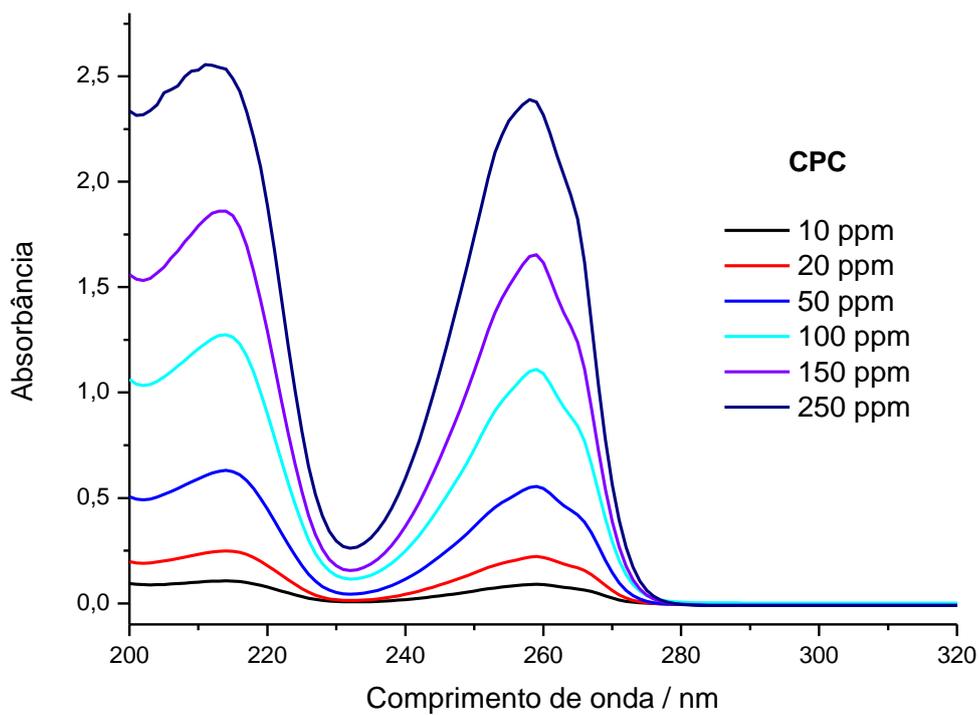
YIGA, V. A.; LUBWAMA, M.; OLUPOT, P. W. Effect of Alkaline Surface Modification and Carbonization on Biochemical Properties of Rice and Coffee Husks for Use in Briquettes and Fiber-Reinforced Plastics. **Journal of Natural Fibers**, 14, n. 4, p. 620-629, 2021.

YIGA, V. A.; PAGEL, S.; LUBWAMA, M.; EPPLE, S.; OLUPOT, P. W.; BONTEN, C. Development of fiberreinforced polypropylene with NaOH pretreated rice and coffee husks as fillers: Mechanical and thermal properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 33, n. 9, p. 1269-1291, 2020.

ZHAO, H.; MA, S.; ZHENG, S.; HAN, S.; YAO, F.; WANG, X.; WANG, S.; FENG, K. β -cyclodextrin functionalized biochars as novel sorbents for high performance of Pb²⁺ removal. **Journal of Hazardous Materials**, 362, p. 206–213, 2019.

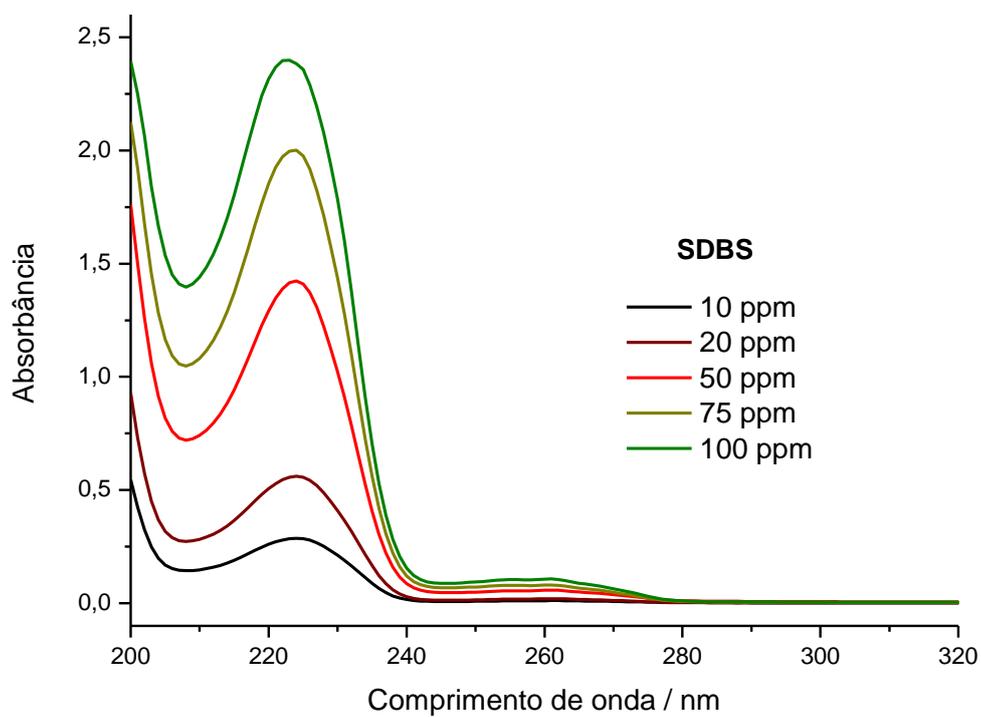
ANEXOS

Figura A1 – Espectros de absorção no UV do surfactante CPC em diferentes concentrações.



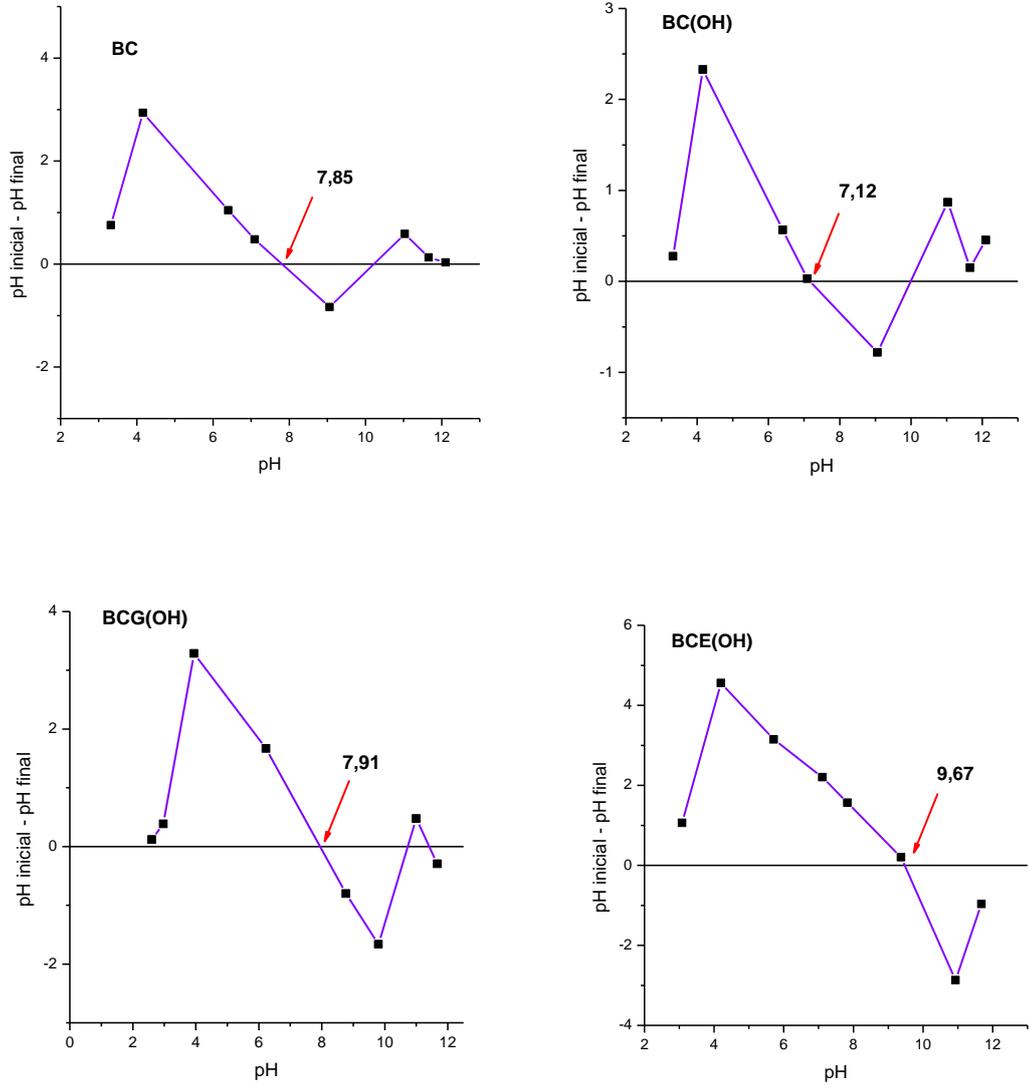
Fonte: Do autor (2023).

Figura A2 – Espectros de absorção no UV do surfactante SDBS em diferentes concentrações.



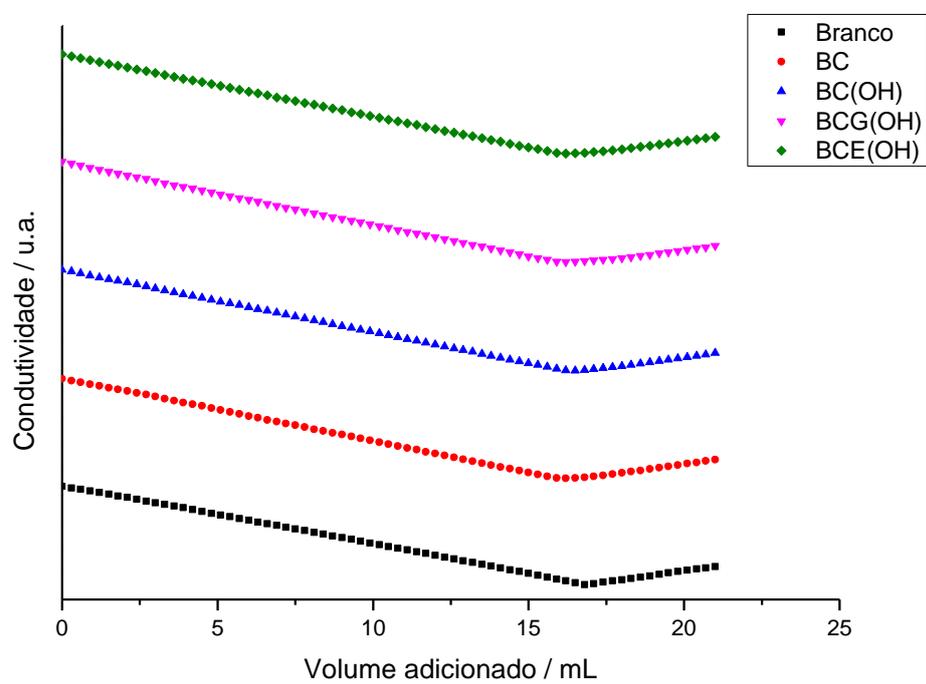
Fonte: Do autor (2023).

Figura A3 - Curvas de determinação do PCZ dos materiais.



Fonte: Do autor (2023).

Figura A4 - Curvas de titulação condutimétrica dos biocarvões produzidos.



Fonte: Do autor (2023).

Figura A5 - Curvas de EDS obtidas para os materiais (continua).

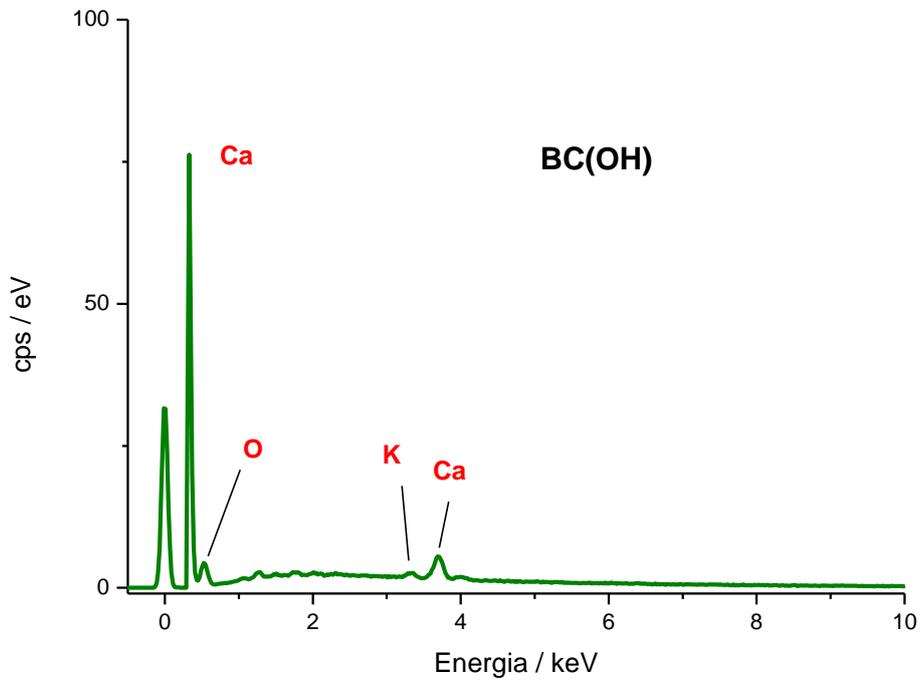
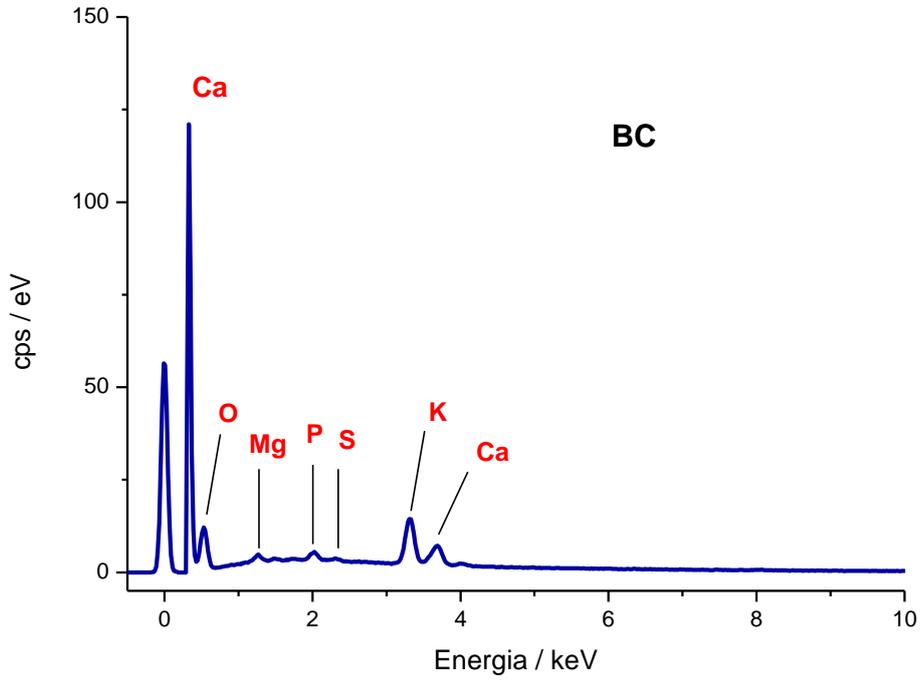
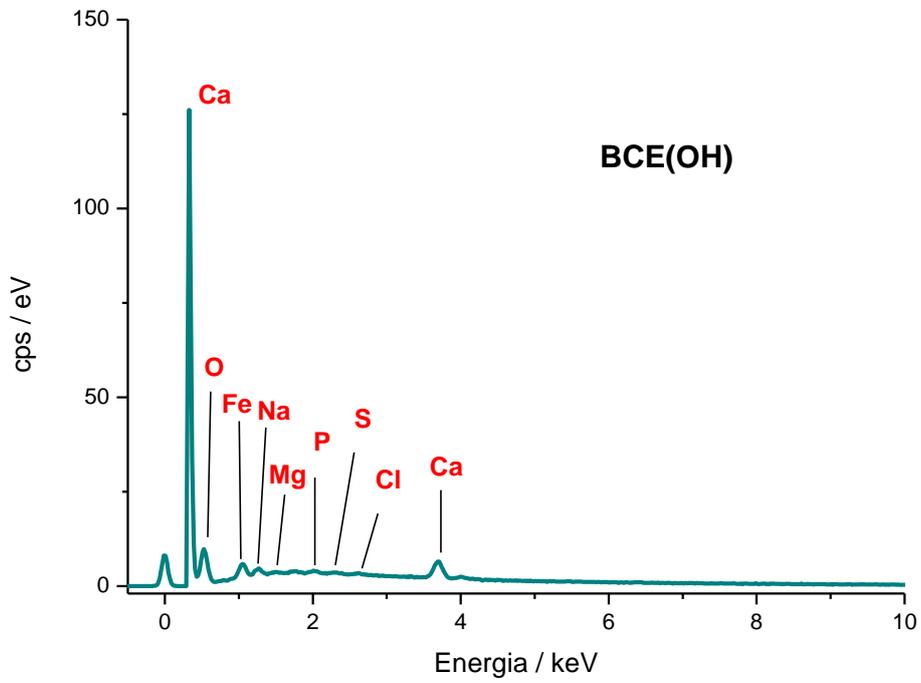
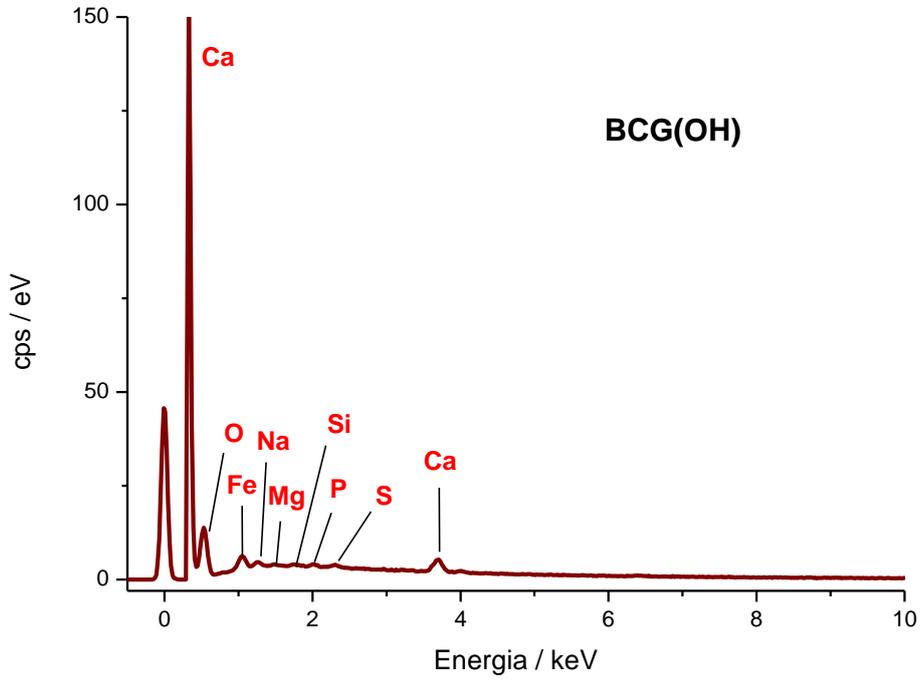


Figura A5 - Curvas de EDS obtidas para os materiais (conclusão).



Fonte: Do autor (2023).