



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - MESTRADO

GABRIELLA ANA DE PAULA BARBOSA

**USO DO BIOCHAR DA CASCA DE CAFÉ NA REMOÇÃO DE CROMO
EM MATRIZES AQUOSAS**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCAT), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCAT é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação ou Tese? **Dissertação**

2. Nome completo do autor: **Gabriella Ana de Paula Barbosa**

Nome completo do(a) orientador(a): **Luciana Melo Coelho**

3. Título do trabalho

Título: **Uso do biochar da casca de café na remoção de cromo em matrizes aquosas**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento: [X] SIM [] NÃO¹

[¹] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs.: Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor



Documento assinado eletronicamente por **LUCIANA MELO COELHO, Orientador(a)**, em 06/09/2024, às 09:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gabriella Ana de Paula Barbosa, Usuário Externo**, em 17/09/2024, às 10:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0108711** e o código CRC **CC93EFA0**.

GABRIELLA ANA DE PAULA BARBOSA

**USO DO BIOCHAR DA CASCA DE CAFÉ NA REMOÇÃO DE CROMO
EM MATRIZES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), (UFCAT), como requisito para a obtenção do título de mestra em Química.

Área de concentração: Química.

Linha de pesquisa: Meio Ambiente.

Orientadora: Dra. Luciana Melo Coelho

Coorientador: Dr. Bruno Elias dos S. Costa

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Barbosa, Gabriella Ana de Paula

Uso do biochar da casca de café na remoção de cromo em matrizes aquosas / Gabriella Ana de Paula Barbosa. - 2025. 100 f.: il.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Melo Coelho;
co-orientador: Prof. Dr. Bruno Elias dos Santos Costa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2025.

Bibliografia.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Biochar. 2. Adsorção. 3. Casca de café. 4. Cromo. 5. DPX. I. Coelho, Luciana Melo, orient. II. Costa, Bruno Elias dos Santos, co-orient. III. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>


ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 33 da sessão de Defesa de Dissertação de **Gabriella Ana de Paula Barbosa**, que confere o título de Mestre em Química no Programa de Pós-graduação em Química da UFCAT.


Ao vigésimo nono dia do mês de agosto de dois mil e vinte e quatro, a partir das 14:00 horas, realizou-se na sala Sala 267 do Bloco M da Universidade Federal de Catalão, a sessão pública de Defesa de Dissertação do(a) discente **Gabriella Ana de Paula Barbosa**, intitulada "**Utilização do biochar e do DPX para remoção seletiva de íons Cr³⁺ e Cr⁶⁺ em matrizes ambientais**" na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pelo Coorientador, Professor Doutor Bruno Elias dos Santos Costa (IFG - Campus Luziânia) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora Vanessa Nunes Alves (PPGQ Mestrado - UFCAT), membro titular interno e Professora Doutora Weida Rodrigues Silva (IQ - UFCAT), membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Bruno Elias dos Santos Costa, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA


Uso do biochar da casca de café na remoção de cromo em matrizes aquosas

Documento assinado digitalmente
 **WEIDA RODRIGUES SILVA**
Data: 04/09/2024 10:44:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Weida Rodrigues Silva
IQ-UFCAT

Documento assinado digitalmente
 **VANESSA NUNES ALVES**
Data: 04/09/2024 10:24:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Vanessa Nunes Alves
PPGQ-Mestrado UFCAT

Documento assinado digitalmente
 **BRUNO ELIAS DOS SANTOS COSTA**
Data: 03/09/2024 17:14:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bruno Elias dos Santos Costa
IFG - Campus Luziânia
Presidente da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas condições que me proporcionou e por conspirar a meu favor nas minhas conquistas. A minha mãe, Valdileia de Paula, que é minha inspiração diária. Ela sempre confiou em mim e na minha capacidade de ser quem eu quisesse ser, possibilitando a realização desse e de todos os meus sonhos. Ao meu pai Welington Olímpio, que coletou as cascas de café com tanta estima. Aos meus irmãos Amanda Mariana e Clinsman Liozar que são minha rede de apoio e fundamentais em minha vida. Sou grata aos meus avós, especialmente Geraldo Olímpio, que sempre acreditou em mim, ao Aureliano de Paula (em memória), Divanda Barbosa e Maria Terezinha de Carvalho.

Agradeço a minha querida orientadora, Dra. Luciana Melo Coelho, pela oportunidade, confiança e paciência. Sua mentoria fortaleceu-me e redefiniu minha trajetória como pesquisadora, sendo um fator de soma tanto em minha vida acadêmica quanto pessoal. Ao meu coorientador, Dr. Bruno Elias dos Santos, sou grata por suas valiosas contribuições para a realização desse trabalho. A Dr. Vanessa Alves pela presença em todo o meu processo acadêmico, inspirando-me e oferecendo suporte. Ao Dr. Edmar Isaías, agradeço pelas críticas e sugestões tão importantes.

As minhas melhores amigas Aline Borges, Milena Martins e Isabella Marques, que sempre estiveram ao meu lado nos bons e maus momentos. Aos meus grandes amigos da química Luiz Fernando da Silva e Nathália Esteves, agradeço por estarem ao meu lado durante toda essa trajetória acadêmica. Também expresso minha gratidão ao Departamento de Química da Universidade Federal Catalão - UFCAT, assim como, a todos os professores e técnicos, em especial a Márcia Felipe, que contribuíram para meu crescimento profissional.

A maneira como respondemos ao efêmero fluxo de experiências que chamamos de “nossa vida” é o que determina nosso movimento em direção à confusão ou à sabedoria.

Elizabeth M. Namg

RESUMO

O cromo, amplamente em diversas indústrias, é um poluente ambiental significativo. Sua toxicidade representa um grande risco a saúde humana e ao meio ambiente. A contaminação da água por cromo compromete sua disponibilidade e qualidade, tornando essencial a identificação e remoção. A presença de cromo na água pode afetar o sistema imunológico e causar doenças graves, como o câncer. Os métodos tradicionais para remover cromo de soluções aquosas têm desvantagens que limitam seu uso, além de não distinguirem com facilidade o cromo hexavalente (Cr^{6+}) tóxico, do cromo trivalente essencial (Cr^{3+}). Atualmente, as técnicas de adsorção com biochar têm se mostrado altamente eficazes na remoção de metais. Utilizar o biochar como fase sólida em ponteira descartável (disposable pipette extraction - DPX), é uma alternativa viável para determinação seletiva inicial de íons cromo a níveis traço em águas residuais, ajudando a compreender o verdadeiro grau de contaminação e a proporção das espécies presentes. Este estudo visou avaliar a eficiência da remoção seletiva de íons Cr^{6+} e Cr^{3+} em solução, utilizando biochar de casca de café (BCF) como adsorvente. Foram realizados testes em batelada e em DPX, com a determinação dos íons por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). A caracterização do biochar foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura associado a espectroscopia de raio X por energia dispersiva (MEV-EDS), Espectroscopia no Infravermelho (IV) e por estudo do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}). Os resultados da caracterização apontam que o biochar tem morfologia e composição ideais para adsorção, com pH_{pcz} de 8,6. Os rendimentos de massa do biochar em diferentes temperaturas de pirólise foram calculados. A temperatura de pirólise e o tempo de residência foram fixados em 300°C e 60 minutos. O processo de adsorção dos íons Cr^{6+} e Cr^{3+} (10 mg L^{-1}) no biochar (100 mg) com granulometria $<150 \mu\text{m}$, foi testado em diferentes pHs (1 a 8), os valores mais altos de remoção foram de aproximadamente 70% e quase 100%, para Cr^{6+} e Cr^{3+} , respectivamente. A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich. Entre esses, o modelo de Avrami descreveu melhor a cinética, com um equilíbrio alcançado em 40 minutos do íon Cr^{6+} e 20 minutos para o íon Cr^{3+} no biochar. O efeito da concentração no mecanismo de adsorção foi analisado pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Os dados do íon Cr^{6+} se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir e Sips, com $R^2 = 0,98$, enquanto os do íon Cr^{3+} tiveram melhor ajuste no modelo de Freundlich, $R^2 = 0,99$. Os testes de adsorção em DPX apresentaram bons resultados de aproximadamente 50% para o íon Cr^{6+} (pH 1) e de 80% para o íon Cr^{3+} (pH 5), porém a etapa de eluição foi ineficaz. Deste modo, o BCF demonstrou um ótimo potencial para adsorção seletiva de íons Cr^{6+} (pH 1) e Cr^{3+} (pH 4 a 8) a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Com viabilidade de aplicação como fase sólida em DPX e para remediação desses íons em ambientes contaminados.

Palavras-chave: biochar; adsorção; casca de café; cromo;

ABSTRACT

Chromium, widely used in various industries, is a significant environmental pollutant. Its toxicity poses a major risk to human health and the environment. Water contamination by chromium compromises its availability and quality, making its identification and removal essential. The presence of chromium in water can weaken the immune system and cause severe illnesses, such as cancer. Traditional methods for removing chromium from aqueous solutions have limitations that hinder their use and do not easily distinguish between toxic hexavalent chromium (Cr^{6+}) and essential trivalent chromium (Cr^{3+}). Currently, adsorption techniques using biochar have proven highly effective in metal removal. Utilizing biochar as a solid phase in disposable pipette extraction (DPX) is a viable alternative for the initial selective determination of trace-level chromium ions in wastewater, helping to understand the true degree of contamination and the proportion of present species. This study aimed to evaluate the selective removal efficiency of Cr^{6+} and Cr^{3+} ions in solution using coffee husk biochar (BCF) as an adsorbent. Batch tests and DPX were conducted, with ion determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Biochar characterization was performed using scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), infrared spectroscopy (IR), and zero point charge (pH_{pcz}) studies. Characterization results indicate that the biochar has ideal morphology and composition for adsorption, with a pH_{pcz} of 8.6. Mass yields of biochar at different pyrolysis temperatures were calculated, with fixed conditions of 300°C and 60 minutes. The adsorption process of Cr^{6+} and Cr^{3+} ions (10 mg L^{-1}) on biochar ($<150 \mu\text{m}$ particle size) was tested across various pH values (pH 1–8). The highest removal efficiencies were approximately 70% for Cr^{6+} and nearly 100% for Cr^{3+} . Kinetic modeling favored the Avrami model, achieving equilibrium within 40 minutes for Cr^{6+} and 20 minutes for Cr^{3+} . We analyzed the concentration effect on adsorption using Langmuir, Freundlich, and Sips isotherms. Cr^{6+} fit best with the Langmuir and Sips models ($R^2 = 0.98$), while Cr^{3+} aligned with the Freundlich model ($R^2 = 0.99$). DPX tests showed promising removal efficiencies approximately 50% for Cr^{6+} at pH 1 and 80% for Cr^{3+} at pH 5, although elution was ineffective. In conclusion, BCF demonstrated excellent potential for selectively adsorbing Cr^{6+} (at pH 1) and Cr^{3+} (at pH 4 - 8) at $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, with applicability as a solid phase in DPX and for remediation of these ions in contaminated environments.

Keywords: biochar; adsorption; coffee husk; chromium; DPX.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Frost para espécies de cromo em solução ácida.....	20
Figura 2 - Diagrama de distribuição das espécies de Cr^{3+} em função do pH.....	23
Figura 3 - Diagrama de distribuição das espécies de Cr^{6+} em função do pH.....	23
Figura 4 - Processos de adsorção e absorção em um sólido adsorvente.....	25
Figura 5 - Classificações das possíveis formas de isotermas de adsorção.....	32
Figura 6 - Etapas de processamento do café, em via seca e úmida.....	37
Figura 7 - Partes do fruto do café.....	38
Figura 8 - Esquema das etapas envolvidas na extração por DPX.....	42
Figura 9 - Etapas resumidas da metodologia de produção de BCF.....	46
Figura 10 - Etapas da produção de biochar após pirólise.....	47
Figura 11 - Esquema da DPX adaptada.....	51
Figura 12 - Resultados do estudo de pirólise.....	54
Figura 13 - Imagens obtidas na MEV do BCF. Magnificações: (A) 100x; (B) 1000x (C) 5000x (D) 10000x.....	55
Figura 14 - Regiões escolhidas na BCF, para determinação dos elementos químicos presentes.....	56
Figura 15 - Mapa geral dos elementos químicos presentes no BCF, nas regiões especificadas no espectro 6.....	57
Figura 16 - Espectros de infravermelho (IV) do BCF em diferentes temperaturas de pirólise.....	58
Figura 17 - Ponto de carga zero do BCF.....	61
Figura 18 - Efeito do pH na adsorção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} em BCF.....	62
Figura 19 - Mecanismos de adsorção de Cr^{3+} por biochar.....	64
Figura 20 - Influência do tempo de contato sobre a remoção dos íons Cr^{3+} utilizando BCF.....	67
Figura 21 - Influência do tempo de contato sobre a remoção dos íons Cr^{6+} utilizando BCF.....	67
Figura 22 - Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{3+} ..	73
Figura 23 - Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{6+} ..	73
Figura 24 - Filtros avaliados na adsorção em DPX. (A) Algodão; (B) Lã de Vidro; (C) Esponja.....	79

Figura 25 - Porcentagem de remoção de íons Cr^{3+} em DPX com diferentes filtros.....	79
Figura 26 - Produção de BCF em diferentes granulometrias: (A) BCF 850 μm ; (B) BCF 600 μm ; (C) BCF 250 μm ; (D) BCF <150 μm	80
Figura 27 - Porcentagem de remoção de íons Cr^{3+} em DPX utilizando diferentes granulometrias de BCF.....	81
Figura 28 - Porcentagem de remoção seletiva de íons Cr^{3+} (pH 5) e Cr^{6+} (pH1) após 3 e 5 ciclos de adsorção.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação do comportamento da adsorção e o valor de R_L	34
Tabela 2 - Classificação da adsorção de acordo com valor de K_F	35
Tabela 3 - Composição química das cascas de café.....	39
Tabela 4 - Trabalhos que utilizam biochar de casca de café para remoção de metais tóxicos.....	41
Tabela 5 - Avaliação do rendimento de massa da pirólise de CF em diferentes temperaturas.....	53
Tabela 6 - Resultados em porcentagem de adsorção (Ads%) do estudo do tempo de remoção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} pelo BCF.....	68
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr^{3+} utilizando BCF.....	69
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr^{6+} utilizando BCF.....	70
Tabela 9 - Resultados percentuais de adsorção (Ads%) em função da concentração de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} pelo BCF.....	74
Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{3+}	75
Tabela 11 - Parâmetros dos modelos cinéticos de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{6+}	76
Tabela 12 - Resumo da literatura sobre a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de íons cromo em solução utilizando bichars de diferentes biomassas como adsorventes.....	78
Tabela 13 - Sinais de absorvância dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} após eluição (3 ciclos) e suas concentrações calculadas pela curva de calibração em ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$); Coeficiente de determinação ($R^2 = 0,996$) para Cr^{3+} e ($R^2 = 0,995$) para Cr^{6+} ; (Soluções controle $Cr^{3+} = 0,016$ / Controle $Cr^{6+} = 0,019$).....	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1 Cromo e o meio ambiente.....	20
2.2 Métodos de remoção de metais tóxicos.....	24
2.3 Adsorção.....	25
2.3.1 Cinética de adsorção.....	26
2.3.2 Isotermas de adsorção.....	31
2.4 Adsorventes alternativos.....	36
2.5 Beneficiamento do café	37
2.5.1 Cascas de café.....	38
2.6 Biochar.....	40
2.7 Adsorção em ponteira descartável - DPX.....	42
3 OBJETIVOS.....	44
3.1 Objetivos Gerais.....	44
3.2 Objetivos Específicos.....	44
4 METODOLOGIA.....	45
4.1 Reagentes, soluções e equipamentos.....	45
4.2 Produção do biochar de casca de café (BCF).....	45
4.2.1 Rendimento da produção de BCF.....	45
4.3 Teste preliminar de adsorção.....	47

4.4 Ensaio de caracterização BCF	48
4.4.1 pH de carga zero (pH pcz).....	48
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	48
4.4.3 Infravermelho (IV).....	49
4.5 Testes de adsorção em batelada	49
4.5.1 Teste de pH.....	49
4.5.2 Cinética de adsorção.....	50
4.5.3 Isotermas de adsorção.....	50
4.6 Testes de adsorção por DPX	50
4.6.1 Avaliação de diferentes filtros.....	50
4.6.2 Estudo da granulometria do BCF.....	51
4.6.3 Adsorção seletiva de íons Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	52
4.6.4 Teste de eluição.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Rendimento da produção do BCF.....	52
5.2 Teste inicial de adsorção.....	53
5.2 Caracterização do BCF	55
5.2.1 Morfologia superficial (MEV-EDS).....	55
5.2.2 Caracterização dos grupos funcionais (IV).....	57
5.2.3 pH(pcz).....	60
5.4 Testes em batelada	61

5.4.1	Influência do pH na adsorção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+}	61
5.4.2	Efeito da cinética de adsorção.....	66
5.4.3	Efeito das isothermas de adsorção.....	72
5.5	Ensaio por DPX.....	78
5.5.1	Adsorção com diferentes filtros.....	78
5.5.2	Determinação da granulometria do BCF.....	80
5.5.3	Estudo de adsorção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+}	81
5.5.4	Ensaio de eluição.....	83
6	CONCLUSÃO.....	85
7	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

A contaminação da água por metais tóxicos é um dos principais desafios globais enfrentadas por pesquisadores e agências governamentais responsáveis pelo controle ambiental. Metais tóxicos são elementos químicos de ocorrência natural que, em determinadas concentrações, podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Exemplos comuns incluem chumbo, mercúrio, cádmio, cromo e arsênio. Esses metais podem ser encontrados naturalmente no solo, na água e no ar, mas também são liberados por atividades industriais, agrícolas e domésticas (WANG, CHENG, 2006; BALASUBRAMANIAN, 2019).

O aumento contínuo da poluição por metais, proveniente de efluentes industriais, tem origem em atividades como mineração, indústria têxtil, metalurgia e agricultura. A acumulação desses contaminantes em organismo vivos, incluindo plantas, animais e seres humano, é um problema crítico (WANG, CHENG, 2008; RANGABHASHIYAM). A bioacumulação e biomagnificação, que envolvem o aumento progressivo da concentração desses metais ao longo da cadeia alimentar, requerem ações efetivas para mitigar os impactos negativos na qualidade da água e na saúde humana (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019; KUMAR et al., 2019).

O cromo (Cr) é amplamente reconhecido como um poluente ambiental significativo, sendo liberado em grandes quantidades no meio ambiente, principalmente devido a atividades antrópicas, conforme relatado pela *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2022). O Cr é encontrado nos efluentes em suas formas mais estáveis como: Cr^{3+} (trivalente) e Cr^{6+} (hexavalente). O íon Cr^{3+} é considerado essencial para o metabolismo de animais e plantas. No entanto, sua eliminação como espécie solúvel em águas naturais na presença de óxidos minerais, representa sérios riscos para a saúde porque ele pode ser convertido na sua forma oxidante tóxica Cr^{6+} (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019). Por outro lado, o íon Cr^{6+} não tem função fisiológica e é altamente tóxico. Sua exposição pode causar câncer de nariz e seios da face,

danos renais e hepáticos, úlceras e irritação ocular, entre outros (OWLAD et al., 2009; UDDIN, 2017).

Portanto, a identificação e remoção desses diferentes íons Cr em águas potável e residuais é muito importante do ponto de vista sanitário, governamental e científico (RAMIĆ; ŽERO; MEMIĆ, 2023). Os métodos tradicionais utilizados para remoção de Cr em soluções aquosas apresentam algumas desvantagens que limitam sua aplicação como: alto custo, baixa seletividade e produção secundária de resíduos. Por isso, a busca por tecnologias de tratamento limpas, seletivas, econômicas e sustentáveis tem sido um dos principais temas de investigação por representar uma questão importante de segurança ambiental (WANG, CHENG, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

Neste cenário, a adsorção utilizando biomassa é considerada como uma das tecnologias alternativas mais promissoras, principalmente em águas residuais contendo médias a baixas concentrações de metais que requerem rápida remoção ou imobilização (AHMED et al., 2017; ROSALES et al., 2017). Realizar a adsorção seletiva do Cr em ponteiras descartáveis do inglês, Disposable Pipette Extration (DPX) para identificação de ambientes contaminados surge como uma alternativa sustentável e vantajosa pelo baixo custo e devido à possibilidade de realização em qualquer lugar (PINTO e QUEIROZ, 2015; SUN et al., 2021).

A DPX é uma técnica versátil de preparo de amostra variante da extração em fase sólida, do inglês Solid Phase Extraction (SPE), baseada no equilíbrio de adsorção do analito presente na amostra com o adsorvente (LEMOS, QUEIROZ, 2015). Dentre os vários materiais qualificados como adsorventes, há um interesse crescente na utilização de bioadsorventes mais acessíveis, especialmente resíduos lignocelulósicos (NASCIMENTO et al., 2014). O biocarvão ou do inglês biochar, é um bioadsorvente de alta capacidade de remoção de metais devido à sua natureza porosa, rica em carbono e com estruturas aromáticas. O biochar é produzido por pirólise (300-900°C) de diversas fontes de biomassa, em um ambiente limitado de oxigênio (NASCIMENTO et al., 2014; LIU et al., 2019).

A transformação de biomassa de resíduos agrícolas para a produção de biocarvão, se tornou atrativa nos aspectos econômicos, social e ambiental (MARCELINO, LOSS, ANDRADE, 2020), por promover uma gestão ambientalmente correta desses resíduos e reintroduzi-los no ciclo produtivo (MOHAN et al., 2014; ROSALES et al., 2017). Como é o caso da casca de café um resíduo rico em matéria orgânica e que possui alto potencial adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A casca de café é um resíduo gerado em grande quantidade durante o processo de beneficiamento dos grãos de café. E o Brasil é o maior produtor e exportador de café segundo o United States Department of Agriculture, (2020). Com estimativa de geração de cerca de 673 mil t de resíduos de café por ano. Circunstância que acarreta grandes desafios quanto a sua gestão (ANASTOPOULOS et al., 2017). As cascas de café são constituídas por compostos fenólicos (ácidos clorogênicos, ácido ferúlico e taninos) e cafeína, que se dispostos de forma inadequada podem ser tóxicos ao se acumular em altas concentrações (OLIVEIRA, FRANCA, 2015). Pela abundância, disponibilidade das cascas de café e pela problemática quanto a sua gestão, seu aproveitamento como biochar se mostra uma solução ecológica e pode atribuir algum valor econômico aos resíduos do processamento do cafeeiro.

Neste contexto, o biochar de casca de café como adsorvente surge como uma alternativa prática para remoção seletiva dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} por meio da variação de pH da amostra. Sendo uma abordagem, não registrada na literatura até o momento, no que se refere ao uso desse material para remediação de íons tóxicos em solução aquosa.

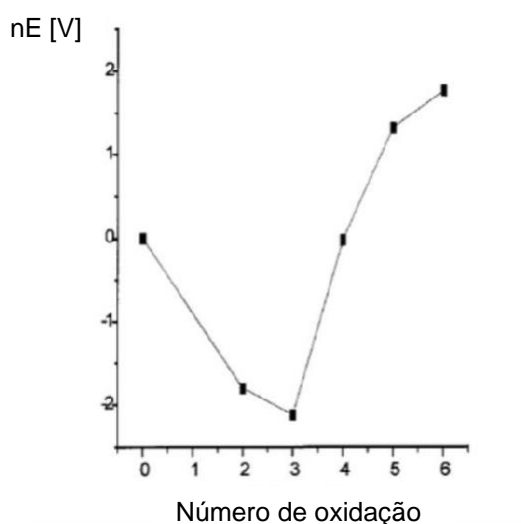
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cromo e o meio ambiente

A descoberta do cromo (Cr) foi feita pelo francês Louis Vauguelin em 1797. Com número atômico 24 na tabela periódica, este elemento surge naturalmente em abundância na Terra principalmente na forma de cromita e é classificado como 6º metal de transição mais comum (MOHAN; PITTMAN JR., 2006). O Cr está presente em rochas, animais, plantas, solo e gases, e pode formar compostos altamente tóxicos com graus de toxicidade variando de acordo com seu estado de oxidação (PAULINO, 1993; MARSHALL, 1973).

Há uma grande variação no número de oxidação do cromo, dos quais os mais estáveis no ambiente são os íons: +3 (trivalente) e +6 (hexavalente). O Cr^{6+} é mais nocivo e solúvel que o Cr^{3+} , no entanto, o Cr^{3+} pode ser oxidado a Cr^{6+} , sua forma mais tóxica (MARSHALL, 1973). O diagrama de Frost, apresentado na Figura 1, ilustra a estabilidade relativa dos estados oxidativos do Cr. Observa-se que o Cr^{3+} é mais estável pois se encontra no ponto mais baixo do diagrama, indicando a menor energia livre de Gibbs. Enquanto o Cr^{6+} é menos estável e possui um potencial redox altamente positivo em solução ácida.

Figura 1 - Diagrama de Frost para espécies de cromo em solução ácida.



Fonte: Adaptado de Shriver et al. 1994.

Corriqueiramente essas espécies de Cr são lançadas no meio ambiente por fontes antropogênicas. Visto que, o cromo é fundamental na fabricação de ligas metálicas e em várias atividades industriais que produzem e descartam metais na água, solo e atmosfera (COMBER e GARDNER, 2003).

A poluição por metais tóxicos, como o cromo (Cr), é um desafio ambiental crescente devido ao aumento industrial e populacional. Esses metais, provenientes de processos industriais, contaminam as águas, ameaçando o meio ambiente e a saúde animal e vegetal (SILVEIRA, 2015; RAMIĆ; ŽERO; MEMIĆ, 2023). A presença de poluentes incluindo metais tóxicos nas principais bacias hidrográficas brasileiras, identificada pela Agência Nacional de Águas (ANA), entre 2019 e 2024, pode reduzir sua disponibilidade em até 40%. A poluição causada pelo cromo, em particular, destaca-se no contexto atual da ecologia global devido ao seu uso extensivo nas indústrias, embora apresente toxicidade elevada mesmo em concentrações mínimas e que varia em grau dependendo do seu estado de oxidação (ANA, 2024; PAULINO, 1993).

O cromo (Cr) existe no ambiente na forma iônica Cr^{3+} ou Cr^{6+} principalmente devido a efluentes aquosos e sólidos descartados pelas indústrias químicas, de curtimento de couro, siderurgia, galvanoplastia, pintura oxidante, por torres de resfriamento e lixiviação de aterros sanitários. Além disso, pode entrar nos sistemas de água potável através de inibidores de corrosão utilizados nos tanques de água e por contaminação de águas subterrâneas (KOTAŠ e STASICKA, 2000; DONG; CHEN; CHEN, 2013).

Este metal pertence à categoria de produtos químicos nocivos à saúde, conforme a Portaria nº 2.914/2011: “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade”. A resolução CONAMA nº 357, de 18 de março de 2005, determina que a quantidade máxima de Cr total para as águas de classe I e III, permitida é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Para águas residuárias, conforme complementa a resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, estipula a concentração máxima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr^{6+} e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr^{3+} (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

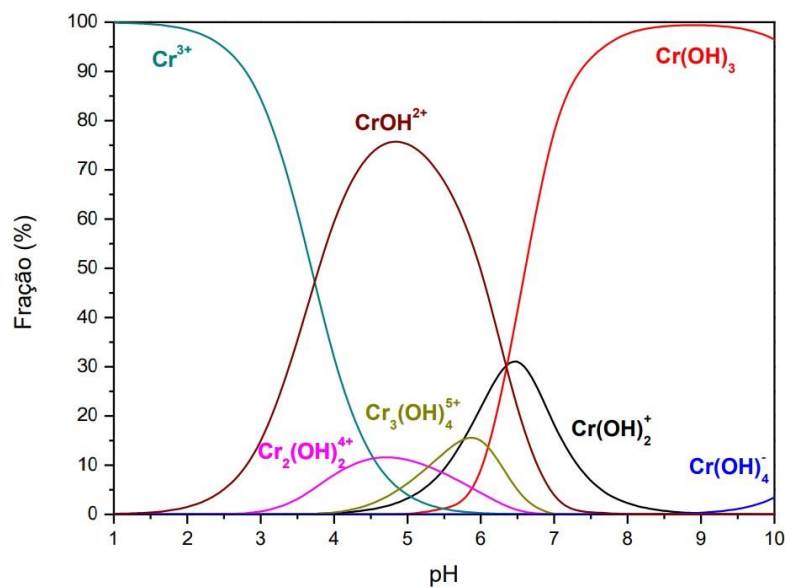
O Cr^{3+} é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos, inclusive humanos, onde este metal participa da regulação do metabolismo da glicose, do colesterol e dos lipídeos (BELAY, 2010). O Cr^{3+} também é utilizado em suplementos alimentares para auxiliar no desenvolvimento muscular (MOHAN e PITTMAN JR, 2006). Porém, devido à sua capacidade de formar complexos relativamente fortes com oxigênio e ligantes doadores, sua presença em altas concentrações pode inibir sistemas metaloenzimáticos e comprometer funcionamentos do corpo humano (KOTAŚ e STASICKA, 2000; MOHAN; PITTMAN, 2006).

Já o Cr^{6+} não ocorre naturalmente, e tem efeitos tóxicos para muitas plantas, animais, organismos aquáticos, além de ser considerado mutagênico e carcinogênico (LOSI; AMRHEIN; FRANKENBERGER, 1994). É classificado pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) no Grupo 1, categoria que classifica substâncias cancerígenas para os seres humanos, desde 1990, por ser um oxidante poderoso com capacidade de formar radicais livres dentro das células (ALEMU et al., 2018; DVOYNENKO et al., 2021).

No corpo humano, o Cr^{6+} penetra a membrana biológica e é reduzido para Cr^{3+} , danificando as estruturas celulares e também elevando a concentração de Cr^{3+} a níveis tóxicos (PAULINO, 1993). Outros efeitos incluem doenças respiratórias graves (inflamação do nariz e dos pulmões), doenças gastrointestinais (irritação, úlceras de estômago e intestino delgado), doenças hematológicas (anemia microcítica e hipocrômica), danos nos rins e fígado (BUENO, 2003).

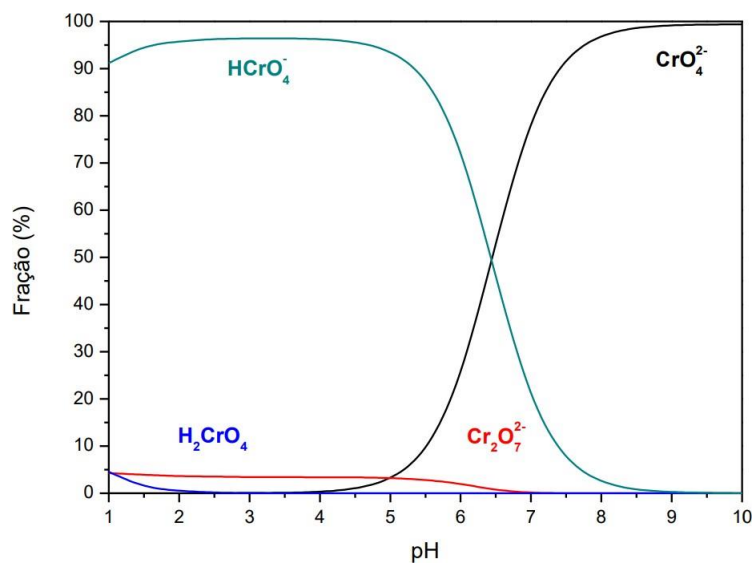
A proporção destas duas espécies em águas naturais depende de diversos processos, incluindo transformações químicas e fotoquímicas, precipitação e dissolução, bem como adsorção e dessorção (KOTAS E STASICKA, 2000). A concentração final de uma espécie é determinada pela sua maior compatibilidade do meio, e o pH determina seu estado de oxidação (KOTAS E STASICKA, 2000). Nas Figuras 2 e 3 é possível verificar a grande variação das espécies de cromo e quais predominam dependendo do pH do meio.

Figura 2 - Diagrama de distribuição das espécies de Cr^{3+} em função do pH.



Fonte: ANDRADE, 2016.

Figura 3 - Diagrama de distribuição das espécies de Cr^{6+} em função do pH.



Fonte: ANDRADE, 2016.

Como explicitado, os compostos de Cr exibem diferentes toxicidades, mobilidade e biodisponibilidade, as quais estão relacionadas ao seu estado oxidativo. Portanto, é cada vez mais relevante determinar tanto a concentração das espécies individuais quanto a sua concentração total (MALTEZ, 2003).

2.2 Métodos de Remoção de metais tóxicos

A fim de minimizar a contaminação causada por esses metais ao ambiente, é possível adotar medidas de prevenção ou realizar tratamento de resíduos. As estratégias de prevenção são implementadas diretamente na fonte de emissão e envolvem a aplicação de tecnologias avançadas, reciclagem de resíduos e o uso de catalisadores, visando a menor geração residual (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006). A segunda abordagem refere-se ao tratamento dos resíduos fatalmente gerados. Os métodos convencionais utilizados para remover ou reduzir as concentrações e riscos associados ao descarte de cromo incluem processos de eletrocoagulação, precipitação química, filtração, troca iônica, separação por membranas (ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e eletrodialise) e uso de adsorventes como carvão ativado (WANG, CHENG, 2008; NASCIMENTO et al., 2014). A aplicação combinada dos dois tratamentos é ideal quando se trata de metais tóxicos, pois garante que o lançamento de poluentes no meio ambiente seja menor e menos perigoso (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

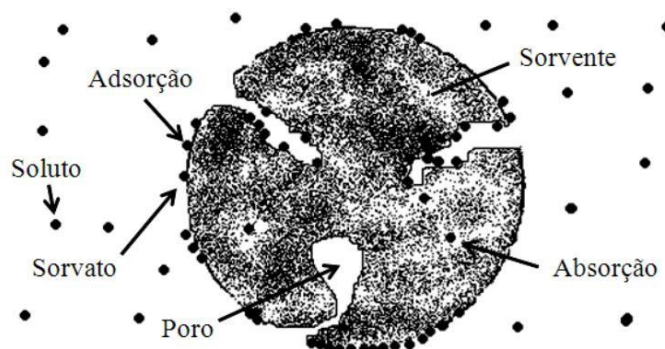
Contudo, os métodos convencionais amplamente utilizados, apresentam limitações, como baixa eficiência, altos custos de capital e operacionais, geração de resíduos tóxicos, dependência de reagentes e alto consumo de energia. Estes métodos também são mais eficazes quando a concentração de metais é alta (usualmente maiores que 100 mg.L^{-1}) (MOHAN e PITTMAN JR, 2006; ANDRADE, 2016). Além disso, os métodos convencionais não conseguem distinguir diretamente as diferentes espécies químicas metálicas. Para essa finalidade, é necessário realizar análises específicas. Nesse sentido, a adsorção se apresenta como uma tecnologia favorável para remoção de íons metálicos, pois fornece um método de remediação simples e ecológico. Permite a rápida remoção ou imobilização de metais mesmo em pequenas concentrações, com

baixo custo e seletividade química, o que permite dimensionar o verdadeiro grau de contaminação conforme a espécie predominantemente presente no meio contaminado (NASCIMENTO et al., 2014; AHMED et al., 2017).

2.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície, o seu processo envolve transferência de massa de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida. Quanto maior a área de contato, mais favorável será o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Em estudos de adsorção, as espécies que adsorvem em superfícies sólidas são chamadas de adsorbatos, e os sólidos com essas propriedades são chamados de adsorventes. Quando uma espécie química entra em contato com a superfície de um adsorvente, a presença de uma força atrativa promove a imobilização do adsorbato no adsorvente (NASCIMENTO, 2014). A Figura 4 exemplifica o processo de adsorção em um sólido poroso, assim como a diferença ao processo de absorção.

Figura 4 - Processos de adsorção e absorção em um sólido adsorvente.



Fonte: Adaptado de Montanher et al., 2007.

Deste modo, a adsorção pode ser classificada de acordo com a força da interação entre a superfície sólida e as substâncias adsorvidas dependendo da sua natureza física, também chamada de fisissorção ou química, chamada quimissorção (SANDRA S; MUNDIM, 2019). Adsorção física é um processo reversível causado por interações de Van der Waals fracamente atrativas entre moléculas, além disso, camadas de soluto podem se sobrepor na superfície do sólido e a capacidade de adsorção diminui proporcionalmente ao

aumento da camada no material adsorvente (ANTUNES et al., 2018). Já na quimissorção, o analito é adsorvido por interação e ligações químicas, iônicas ou covalentes mais fortes. Nesse caso a interação entre o analito e o adsorvente é muito mais forte que na fissorção. E apenas uma camada adsorvente é formada sob condições favoráveis (COLOMBO, 2013).

Na adsorção seletiva o material adsorvente captura e retém preferencialmente certas moléculas ou íons de uma mistura, com base em características específicas como tamanho, forma, carga ou afinidade química (NASCIMENTO et al., 2020). No caso do cromo, a adsorção seletiva torna-se importante devido à dualidade de suas espécies: (Cr^{3+}) essencial, enquanto o (Cr^{6+}) é cancerígeno. A presença e concentração dessas espécies nos efluentes dependem dos compostos de cromo utilizados na indústria. Fatores como ligantes orgânicos, inorgânicos e o pH do meio, influenciam sua solubilidade, sorção e reações redox. Essas diferentes espécies químicas podem afetar a toxicidade do cromo, influenciando sua absorção, distribuição e biotransformação (SHAHID et al., 2017; KOTAŚ e STASICKA, 2000).

Análises de adsorção seletiva permitem o desenvolvimento de metodologias para recuperação de ambientes poluídos por metais como o cromo, com objetivo de reduzir os impactos ambientais inevitavelmente gerados (TEMPLETON et al., 2000). A eficácia da adsorção pode ser analisada através de testes de cinética e isotermas de adsorção, a fim de compreender os processos envolvidos

2.3.1 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida em função do tempo (NASCIMENTO et al., 2014). A cinética de adsorção é explicada por três processos diferentes: transferência externa de massa, difusão nos poros e difusão superficial. Na transferência externa de massa acontece o transporte de moléculas dentro da fase líquida, com direcionamento para a superfície das partículas do material adsorvente. A difusão no poro é o processo pelo qual a amostra se difunde dentro dos poros

do adsorvente. No processo de difusão superficial há a difusão dos analitos adsorvidos ao longo da superfície dos poros (INGLEZAKIS et al., 2019).

Compreender os parâmetros cinéticos é muito importante no processo de adsorção, por permitir calcular a taxa de adsorção, e logo, o tempo necessário para remoção do analito, o desempenho do processo e os mecanismos de transferência de massa (DUARTE NETO et al., 2014; WANG e GUO, 2020). Estudos de cinética de adsorção são realizados experimentalmente variando o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Este estudo define o momento em que o sistema atinge o equilíbrio químico, em outras palavras, indica quando o adsorvato flui sobre uma superfície sólida até que sua concentração na solução se torne constante. A quantidade adsortiva por grama do adsorvente pode ser determinada pela (Equação 1), que expressa a quantidade adsorvida em função do tempo de contato (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q: quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1})

C_o : concentração inicial (mg/L)

C_f : concentração final (mg/L^{-1})

V: volume da solução (L)

m: massa de adsorvente (g)

Vários modelos cinéticos são usados para determinar os mecanismos que controlam o processo de adsorção. Comumente são aplicados os modelos cinéticos lineares ou não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris, Avrami, Elovich e difusão intra-partícula (RIAHI et al., 2017).

O modelo de pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren em 1898, é o mais usual e se baseia na capacidade de preenchimento de sítios de adsorção proporcionalmente ao número de sítios livres, através de interações físicas (LAGERGREN, 1898). Este modelo, apresentado na Equação 2, considera que a cinética de remoção de soluto é diretamente proporcional ao tempo t e a diferença de concentração no equilíbrio (SILVA, 2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

A integral da Equação 2:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.1)$$

Em que:

k_1 : constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1})

t : tempo de reação (min)

No modelo de pseudo-segunda ordem proposto por Ho e Mckay, mostrado na Equação 3, a taxa de adsorção é proporcional ao produto da concentração do adsorvato ao quadrado da capacidade de adsorção (HO; MCKAY, 1999). O modelo pseudo-segunda ordem determina que as interações químicas estão envolvidas na etapa limitante da velocidade, ou seja, envolve forças de valência ou troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

A integral da equação 3:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.1)$$

Em que:

k_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min^{-1})

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1})

t : tempo de reação (min)

Para o modelo de pseudo-segunda ordem pode-se calcular a taxa inicial de adsorção (h_0) a partir da Equação 3.2:

$$h_0 = K_2 q_e^2 \quad (3.2)$$

O modelo cinético de Avrami, também denominado de modelo cinético de ordem fracionária prediz que ocorre transição da fase líquida para a sólida de forma aleatória. Este mecanismo de adsorção assume múltiplas ordens cinéticas que mudam durante o processo, e a taxa de adsorção é proporcional a potência fracionária (LOPES, 2003). O modelo de Avrami é descrito pela Equação 4:

$$\alpha = 1 - e^{-(K_{AV} t)^{n_{AV}}} \quad (4)$$

Em que:

α = fração de adsorção (q_t / q_e) no tempo t (mg g^{-1})

K_{AV} : constante cinética do modelo de Avrami (min^{-1})

n_{AV} : ordem fracionária do processo relacionado a mudanças de ordem de adsorção conforme o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

A equação cinética de Elovich inicialmente foi proposta por Roginsky e Zeldowitch, em 1934, para descrever a cinética de adsorção de um gás na superfície de um material sólido. Somente depois esse modelo foi tratado por Elovich, com base na relação logarítmica e o tempo (CEROFOLINI, 2002). Assim, esse modelo fornece um componente linear correspondente a adsorção inicial, e um componente exponencial resultante do começo da saturação superficial do adsorvente. A equação do modelo cinético de Elovich envolve o processo de quimissorção e frequentemente é validada para sistemas com superfície adsorvente heterogênea (PÉREZ-MARÍN et al., 2007) e se apresenta na Equação 5.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta_E q_t) \quad (5)$$

A Equação 5 pode ser solucionada com os mesmos limites das equações 1 e 2, originando a Equação 5.1.

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (5.1)$$

Em que:

α_E : é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)

β_E : indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção (g mg^{-1})

O modelo linear é frequentemente aplicado para avaliar a adequação dos dados experimentais aos modelos. Contudo, os modelos cinéticos não lineares são mais adequados para análise, pois o processo é avaliado por R^2 e pela função calculada de erro qui-quadrado (χ^2), com intuito de minimizar os erros e para contribuir na escolha do modelo que mais se adequa para explicar o fenômeno de adsorção (Equação 6) (BONOMO, 2010; LIMA, E. C. et al., 2021).

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^n [(q_{i, \text{experimental}} - q_{i, \text{modelo}})]^2}{q_{i, \text{modelo}}} \quad (6)$$

Em que:

q_i experimental: é o valor de q medido experimentalmente

q_i modelo: é o valor de q predito pelo modelo ajustado

n : é o número de experimentos realizados

A compreensão precisa do processo de adsorção é limitada pela complexidade do próprio processo que varia dependendo das condições específicas do sistema e das propriedades do adsorvente e do adsorbato. Por isso, é essencial construir modelos matemáticos que descrevem o processo de maneira aceitável (SMITH et al., 2007). A cinética de adsorção avalia a velocidade do processo de adsorção, enquanto a isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de substância adsorvida pelo adsorvente e a concentração da substância em equilíbrio no soluto, a uma temperatura constante. Esses estudos são fundamentais para o projeto de sistemas de adsorção eficientes.

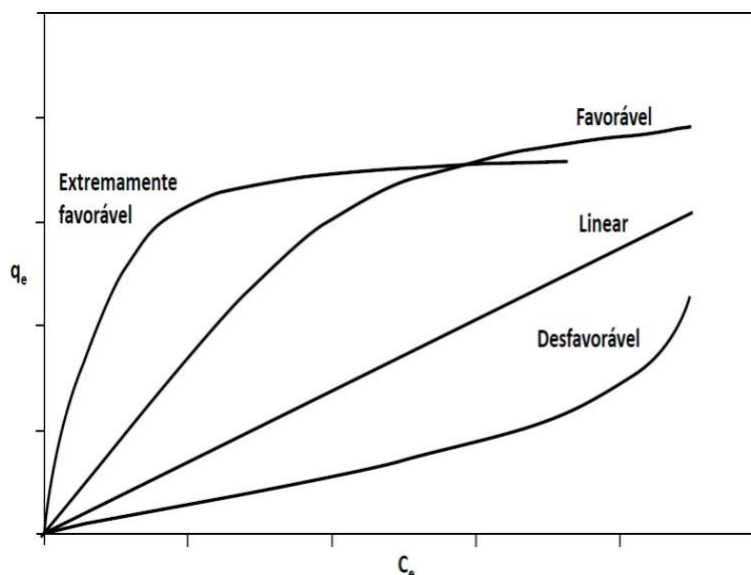
2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são descritas por modelos matemáticos que relacionam a quantidade de adsorbato retida (q_e) com sua concentração no equilíbrio (C_e) a uma temperatura constante. Essas isotermas permitem determinar a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) por grama de adsorvente e avaliar a eficiência do processo de adsorção (YAGUB et al., 2014).

As isotermas de adsorção explicam como o adsorvente e adsorbato interagem, possibilitando a compreensão do mecanismo de adsorção. Os modelos mais comuns para descrever essas interações são os Langmuir, Freundlich e SIPS (KALAM et al., 2021). Os processos de adsorção são

avaliados através do formato das curvas obtidas pelos modelos matemáticos como exposto na Figura 5.

Figura 5 - Classificações das possíveis formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Nascimento et al., 2014.

A isoterma é considerada favorável quando apresenta concavidade para baixo. Isso significa que mesmo baixas concentrações de adsorvato em uma solução resultam em uma adsorção significativa. Por outro lado, são consideradas desfavoráveis as isotermas com concavidade voltada para cima, indicando que o aumento na capacidade de adsorção só acontece quando a concentração de adsorvato é elevada. Além disso, uma isoterma linear varia exponencialmente com a concentração. Por fim, quando a quantidade de adsorção atinge valor máximo e se torna independente da concentração de adsorbato no equilíbrio, existe uma isoterma desfavorável (DO, 1998; KALAM et al., 2021).

A isoterma de Langmuir (1918) foi proposta inicialmente para descrever a quimissorção de gases e vapores em sólidos. Apesar disso, este modelo tem sido amplamente aplicado a outros sistemas líquidos, substituindo a pressão parcial do adsorvato pela sua concentração equivalente. Essa adaptação permite uma descrição coerente da adsorção em diferentes situações

(NASCIMENTO et al. 2014). De acordo com Ruthven (1984), o modelo de Langmuir pressupõe a adsorção em monocamada molecular, onde as moléculas são adsorvidas em sítios bem localizados e finitos. Cada sítio comporta apenas uma molécula de adsorbato, e a superfície de adsorção é uniforme, sem interações entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos. A Equação 7 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Onde:

q_e : é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_{\max} : a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

C_e : a concentração de soluto na solução após o equilíbrio (mg.L^{-1});

K_L : a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L.mg^{-1}).

O fator de separação constante ou parâmetro de equilíbrio (R_L) é um parâmetro adimensional aplicado no modelo de Langmuir utilizado para avaliar o grau de favorecimento do processo de adsorção, calculado por meio da seguinte Equação 8:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_o} \quad (7.1)$$

Em que: C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial de adsorbato. Na Tabela 1 é apresentado a relação do valor de R_L com a origem da isoterma.

Tabela 1 - Relação do comportamento da adsorção e o valor de R_L .

Valor de R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Chen et al., 2022.

A isoterma de Freundlich (1906) é uma equação empírica em termos de adsorção de uma superfície com sítios energeticamente heterogêneos ou assumindo a adsorção multicamadas reversíveis (BRUNAUER, 1943). Essa equação é frequentemente aplicada em sistemas de adsorção física, especialmente em superfícies sólidas. A isoterma de Freundlich não estabelece um limite de adsorção, portanto, a quantidade adsorvida tende ao infinito à medida que a concentração aumenta. Entretanto, o modelo de Freundlich é aplicável apenas na faixa de concentrações intermediárias, abaixo da concentração de saturação (CHEN et al, 2022; DEBORD et al., 2023). A representação matemática do modelo de Freundlich é dada pela Equação 8.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

Em que:

k_F : é a constante da capacidade de adsorção de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{-1/n_F}$);

n_F : é um parâmetro que varia entre 0 e 1, que relaciona com a heterogeneidade da superfície. Quanto maior o valor de (n_F) ou menor o valor de $(1/n_F)$, mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Se $1 < n_F < 10$, a adsorção é favorável, se $n_F = 1$ é linear e se $n_F < 1$, o processo é desfavorável.

A constante de Freundlich representada por (k_F) , reflete a capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior o valor de k_F , mais eficiente é o processo de adsorção (FALONE et al, 2004). Essa relação está detalhada na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação da adsorção de acordo com valor de K_F .

Valor de K_F	Adsorção
0 - 24	Pequena
25 - 49	Média
50 - 149	Grande
>150	Elevada

Fonte: Adaptado de FALONE et al., 2004.

A isoterma de SIPS é a combinação dos modelos Freundlich e Langmuir, que prevê a adsorção em sistemas heterogêneos e contorna a limitação que é a concentração crescente no modelo de Freundlich (SIPS, 1948). Em baixas concentrações, a adsorção pode se comportar como o modelo de Freundlich, na forma de uma adsorção em superfície heterogênea. Ao aumentar a concentração, o modelo torna-se similar ao de Langmuir, que prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, conforme expresso na Equação 9 (GIRISH, 2017).

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (9)$$

Onde:

K_s : é a constante de equilíbrio de adsorção de SIPS $((\text{mg L}^{-1})^{-1/n_s})$

n_s : é o expoente de SIPS (adimensional).

No modelo de SIPS, o parâmetro (n_s) representa a heterogeneidade do sistema. A adsorção é considerada homogênea quando (n_s) é igual a 1, enquanto é considerada heterogênea quando (n_s) é menor que 1. Os parâmetros do modelo de SIPS são influenciados pelas condições de pH, concentração inicial do adsorbato e temperatura (JEMUTAI-KIMOSOP et al., 2022).

2.4 Adsorventes alternativos

Compreender a cinética e a isoterma de adsorção é essencial para avaliar a eficácia na remoção de contaminantes em efluentes e águas poluídas. Além disso, para desenvolver um processo de adsorção eficiente, é crucial escolher um adsorvente adequado. As principais propriedades requeridas para classificar um sólido como adsorvente são: afinidade pelo adsorvato e possuir área superficial relativamente alta (SMITH et al. 2007). Um material que apresente essas propriedades adsorptivas e que não seja de produção sintética, pode ser aplicado como adsorvente alternativo/natural. As propriedades físico-químicas do material adsorvente definem o processo de adsorção, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial, porosidade, volume, distribuição e tamanho dos poros, além do tipo do material precursor e dos grupos funcionais presentes na superfície (DOMINGUES, 2005).

O uso de materiais alternativos é destaque nos estudos de adsorção como potenciais substitutos do carvão ativado, considerado adsorvente global, mas que possui alto custo limitando sua utilização (NASCIMENTO et al., 2014). Segundo Pereira et al., (2016), o aproveitamento de resíduos agroindustriais ganha foco na aplicação como adsorventes alternativos, pela sua grande disponibilidade, fácil aquisição e baixo custo. Os resíduos agroindustriais possuem em sua composição básica celulose, hemicelulose, lignina, lipídios, proteínas, enzimas e hidrocarbonetos com diversos grupos funcionais, o que confere a esses materiais uma alta capacidade adsorptiva para diversos tipos de poluentes (RANGABHASHIYAM et al., 2013).

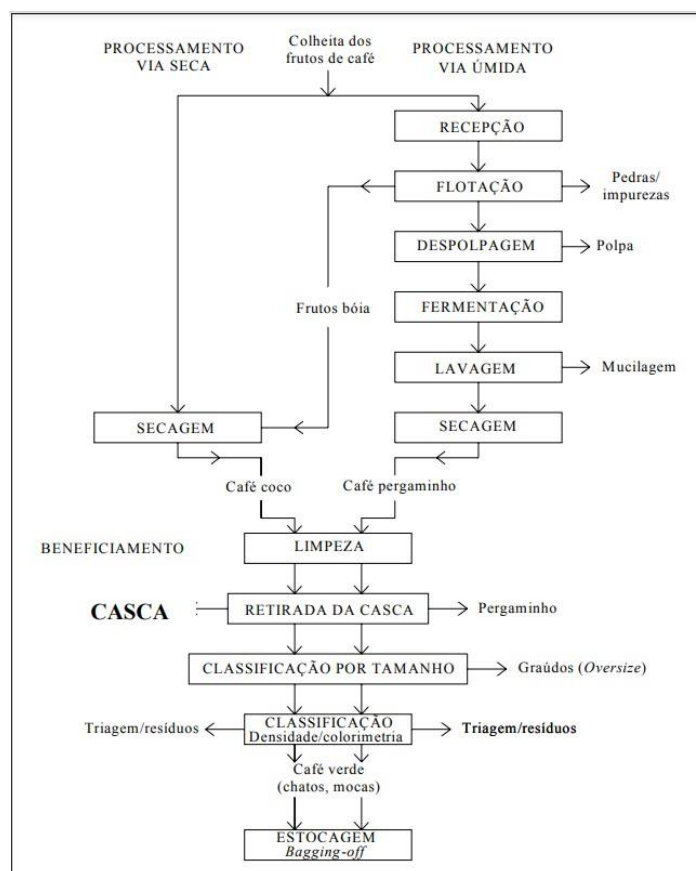
A utilização desses materiais residuais como adsorventes promove a remoção eficiente de metais e pode garantir o descarte adequado desses subprodutos de processos industriais (VEIGA et al., 2017). Na literatura existem vários estudos utilizando materiais lignocelulósicos como adsorventes, também chamados de bioadsorventes, incluindo algas, resíduos vegetais como folhas, caules, sementes e cascas, sabugo de milho, bambu, caroços de azeitona entre outros, para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (RAJI et al., 2023; FEI; HU, 2022; PAGANO et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2014). As

cascas de café obtidas no processamento do café são resíduos lignocelulósicos ricos em matéria orgânica e possuem características de adsorventes alternativos potenciais (VEIGA et al., 2017; OLIVEIRA, FRANCA, 2015).

2.5 Beneficiamento do café

O Brasil é o maior produtor mundial e o segundo maior consumidor de café, o que corresponde em cerca de 38% da produção global com exportação aproximada de 2,2 milhões de toneladas (equivalentes a 39,4 milhões de sacas) de café em 2022, com destinos como Estados Unidos, Alemanha, Itália, Bélgica e Japão (GOV, 2023). O beneficiamento ou processamento consiste no descascamento ou retirada da casca do fruto do café maduro. Os grãos do café podem ter dois tipos de processamento: via seca ou via úmida, como pode ser observado na Figura 6 (EMBRAPA, 2006).

Figura 6 - Etapas de processamento do café, em via seca e úmida.



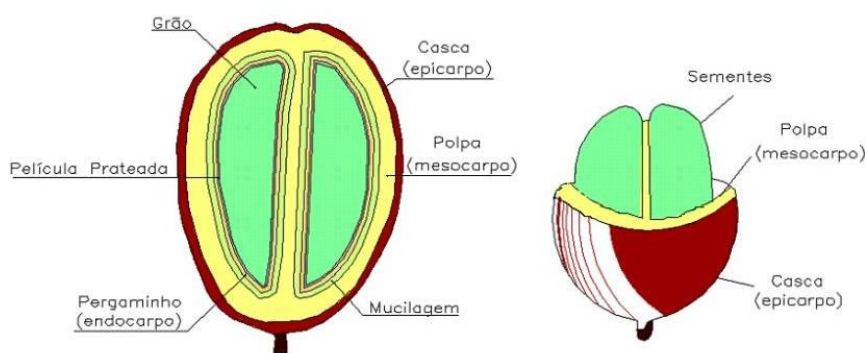
Fonte: SFREDO, 2006.

No Brasil, o processamento de café mais comumente utilizado é o por via seca, no qual os frutos de café são secos ao sol ou em pré-secadoras industriais. Nesse processo os grãos devem ser dispostos em uma fina camada para evitar fermentação, necessitando de varrições para uma secagem homogênea e evitar mofo. O processamento por via úmida acontece na retirada da casca e/ou mucilagem do fruto envolvendo o uso de água. Durante esse processamento, a casca e a polpa são retiradas, e o grão é então lavado mecanicamente para a retirada da camada remanescente de polpa e por fim passa por um processo de secagem (EMBRAPA, 2006). Dentre as diversas espécies de café existentes, as principais cultivadas para beber são a *Coffea arábica* (café arábica) responsável por cerca de 75% da produção mundial de café e a *Coffea Canephora* (café robusta) responsável por cerca de 24% da produção global (SCHNEIDER et al., 2018). As cascas de café são resíduos sólidos produzidos no processamento por via seca, muito usado para a maioria de café arábica e robusta, colhidos no Brasil (NEVES, 2016).

2.5.1 Cascas de café

O cafeeiro pertence à família *Rubiaceae* e ao Gênero *Coffea* que tem em média 103 espécies descritas (BRIDSON; VERDCOURT, 1988). A Figura 7 mostra os componentes do cafeeiro, a casca (epicarpo) formado pelo grão (endosperma), percaminho (endocarpo) e mucilagem (mesocarpo) (VILELA et al., 2001).

Figura 7 - Partes do fruto do café.



Fonte: VILELA et al., 2001.

Os componentes químicos do café são os álcoois diterpenóides, alcaloides (cafeína), e ácidos fenólicos (ácido caféico e ácido clorogênico) (GEORGE, RAMALAKSHMI, MOHAN RAO, 2008). As cascas de café são constituídas de nutrientes e compostos orgânicos, como cafeína, taninos e polifenóis (PANDEY et al., 2000). A cafeína, alcalóide do grupo xantinas, estimulante do sistema nervoso central, é encontrado na casca de café na concentração de cerca de 1,3% de matéria seca. Na tabela 3 tem-se a composição química das cascas de café. Contudo, o valor nutritivo e a composição da casca de café dependem de fatores genéticos, condições de cultivo das plantas, grau de maturação e condições de pré e pós-colheita (FARAH e DONANGELO, 2006).

Tabela 3 - Composição química das cascas de café.

Casca de café do beneficiamento via seca (g.100 g⁻¹ de material seco)	
Proteínas	8,0 - 11,0
Lipídeos	0,5 - 3,0
Minerais	3,0 - 7,0
Carboidratos	58,0 - 85,0
Cafeína	~1,0
Taninos	~5,0

Fonte: Adaptada de, CLIFFORD e MARTINEZ, 1991; SOUZA et al., 2006; GOUVEA et al., 2009.

O café é a segunda *commodity* mais comercializada do mundo, ficando atrás somente do petróleo (MOREIRA, 2008). Segundo a Organização Internacional do Café (ICO, do inglês International Coffee Organization), aproximadamente 120 milhões de sacas de café são produzidas por ano no mundo, correspondendo a mais de 7 mil toneladas de grãos de café por ano (MUSSATTO et al., 2011; SCHNEIDER, 2018). Conseqüentemente, o processamento do café resulta em uma quantidade significativa de resíduos sólidos anualmente, o que representa um desafio na busca pelo equilíbrio entre

a produção e sustentabilidade ambiental (GUIMARÃES et al., 2020; TORGA; SPERS, 2020).

Existem estudos que sugerem a utilização da casca de café em diversas áreas, como na pecuária, inseridas na alimentação animal, compostagem, biocombustíveis, produção de cogumelos, produção de adsoventes, etc (NEVES, 2016). O uso das cascas de café como adsorventes apresenta uma notável eficiência (ANASTOPOULOS et al., 2017; MATHEUS et al. 2021), permitindo seu aproveitamento e agregando valor a um resíduo frequentemente desperdiçado. Além disso, promove a sustentabilidade circular e contribui para descontaminação ambiental (SILVA, 2023; SOARES et al., 2020; SANTOS et al., 2015).

2.6 Biochar

Uma maneira de melhorar as características adsorptivas da casca de café é utilizá-la como matéria-prima para a produção de biocarvão ou biochar do inglês. Visto que, a casca de café é um dos principais resíduos agrícolas produzidos no Brasil (TORGA; SPERS, 2020).

O biochar é um sólido poroso rico em carbono, insolúvel, estável e altamente aromático, formado por decomposição termoquímica parcial ou completa da biomassa, que retém grande parte de seu teor de carbono (WEBER e QUICKER, 2018). A conversão termoquímica se estabeleceu como um tratamento viável de resíduos de biomassa que permite a reutilização completa de matérias-primas lignocelulósicas, como as cascas de café (SIMS, 2008). A pirólise é o processo de decomposição termoquímica da biomassa combustível a temperaturas elevadas, sem ou com adição mínima de oxigênio externo, usado na produção do biochar. Esse processo gera produtos gasosos (biogás), líquidos (bio-óleo) e sólidos (biochar), com rendimentos e eficiências determinados pelas condições (temperatura e tempo de queima) do processo e pelas características da biomassa (WEBER e QUICKER, 2018).

A produção do biochar tem a finalidade de aumentar a porosidade interna do material, conferindo maior capacidade de adsorver moléculas, metais ou

impurezas no interior de seus poros (CLAUDINO, 2003). Este produto da pirólise tem grande potencial para produção de energia renovável, melhora a fertilidade do solo, além de ser importante para o tratamento de águas residuais, bem como para produção de adsorventes (LUO, 2015; LEHMANN et al., 2011; XU, 2014).

A capacidade de adsorção do biochar depende de fatores como hidrofobicidade, alcalinidade, capacidade de troca iônica e composição elementar (CLEMENTE et al., 2017; ROSALES et al., 2017). Dentre a gama de materiais adsorventes o biochar surge como potencial substituto do carvão ativado para o tratamento de íons metálicos em águas. Devido a distribuição da sua estrutura porosa, pela presença de grande área superficial e propriedades químicas aprimoradas da superfície. O biochar se destaca pelo seu custo-benefício, em comparação ao carvão ativado comum, pois requer menor energia de consumo em sua produção e possui relevante capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014; LIU et al., 2019). Na Tabela 4 pode-se conferir alguns trabalhos que utilizam a casca de café na produção de biochar para remoção de íons de metais tóxicos.

Tabela 4 - Trabalhos que utilizam biochar de casca de café para remoção de metais tóxicos.

Adsorvente	Analito	Referência
Nanopartículas de FeS carregadas em biochar dopado com nitrogênio	Íon Cr ⁶⁺	CHEN, D et al., 2022.
Biochar de casca de café normal e modificado quimicamente com FeCl ₃	Íon Cr ⁶⁺	HERRERA, S. G. 2021.
Biochar de casca de café modificado com NaOH	Íons Pb ²⁺ e Cd ²⁺	VU THI QUYEN et al., 2021.
Biochar de casca de café	Íons Cd ²⁺ e Ni ²⁺	NAJERA N; OSMONY K, 2021.
Biochar de casca de café	Íons Fe ²⁺	GUIMARÃES et al., 2020.

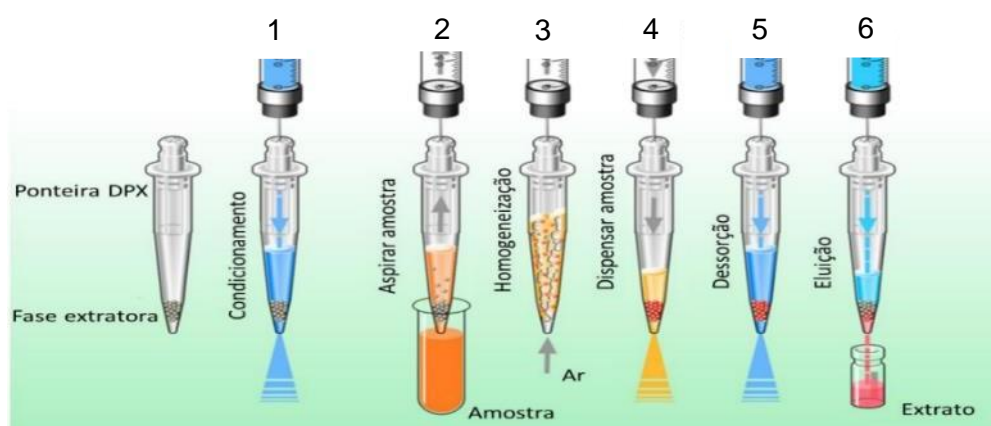
Fonte: Autora, 2024.

O aproveitamento da casca de café como biochar se mostra como uma solução ecológica para gestão sustentável desse resíduo, proporcionando uma remoção eficiente de metais tóxicos em soluções aquosas. A adsorção com biochar associada ao DPX se apresenta como uma tecnologia favorável, pois é fácil de aplicar, versátil, portátil, respeita o meio ambiente, tem baixo custo e permite a rápida remoção ou imobilização de metais (NASCIMENTO et al., 2014; AHMED et al., 2017).

2.7 Adsorção em ponteira descartável - DPX

A extração em ponteiras descartáveis - Disposable Pipette Extraction (DPX) é uma eficiente técnica de preparo de amostra desenvolvida em 2003, pelo americano Dr. Willian Brewer, e surgiu como uma variante da extração em fase sólida SPE convencional (BORDIN et al., 2016). Na DPX, uma ponteira de pipeta convencional geralmente de 5 ou 10 mL é utilizada e em seu interior existe um adsorvente entre dois filtros sendo completamente misturado à solução de amostra de por meio aspiração de ar. Assim, ocorre a adsorção em fase-dispersiva com rápido equilíbrio de sorção do analito a fase extratora. O filtro geralmente composto de lã de vidro ou polímero poroso, é localizado na parte inferior, permitindo o fluxo bidimensional de líquido ao mesmo tempo que retém a fase adsorvida, e o outro na parte superior impede a contaminação da pipeta (PINTO e QUEIROZ, 2015). As etapas da DPX são mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Esquema das etapas envolvidas na extração por DPX.



Fonte: Adaptada de BORDIN et al., 2016.

O método consiste nas seguintes etapas: (1) de condicionamento da fase extratora com um solvente adequado, a fim de ativar sítios de ligações; (2) a amostra líquida é aspirada e misturada à fase extratora por meio da entrada de ar na ponta da ponteira; (3) compreende-se pela subsequente aspiração de ar para garantir uma completa mistura da amostra com a fase extratora, permitindo a extração; (4) descarte da amostra; (5) lavagem com solvente e aspiração de ar para eliminação de interferentes; (6) eluição do analito com solvente ideal por aspiração de ar (PINTO e QUEIROZ, 2015).

A adsorção por DPX é uma técnica rápida, de simples operação, requer pequena quantidade de amostra e solvente orgânico, e oferece alta recuperação de analitos. Aceita diversos tipos de adsorventes, pode ser otimizada e proporciona resultados precisos, independentemente do local da análise (GUAN, BREWER, MORGAN, 2009). A técnica DPX tem ampla aplicabilidade em análises forenses, ambientais e alimentares. E apesar das suas vantagens, o procedimento DPX ainda é pouco explorado na literatura para extração de íons metálicos (PINTO E QUEIROZ, 2015; TOMASIN, 2021).

Neste estudo, propõe-se o uso do biochar de casca de café (BCF) como fase extratora em DPX para identificação inicial de ambientes contaminados com íons cromo. Este método destaca-se por ser rápido, compacto e portátil, permitindo a remoção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} .

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo produzir biochar da casca de café e avaliar sua capacidade de adsorção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} , investigando sua viabilidade para remediação ambiental.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterização do biochar de casca de café por Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raio X, Espectroscopia no Infravermelho e por experimentos de pH no ponto de carga zero;
- Avaliar o potencial de adsorção do biochar para os íons Cr^{3+} e Cr^{6+} sob diferentes condições, como variação de pH, cinética de adsorção e isothermas de adsorção;
- Aplicação e otimização do biochar de casca de café como fase sólida em ponteiros descartáveis - DPX.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes, soluções e equipamentos

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as vidrarias utilizadas passaram por descontaminação em banho ácido 10% por 24 h e posterior lavagem com água deionizada em Ultrapure Water (Merck, Millipore). As soluções padrões de Cr^{3+} e a curva analítica foram preparadas através de soluções do estoque padrão de 1.000 mg L^{-1} da marca SpecSol em água deionizada. A eficiência de adsorção de Cr^{6+} no biochar de casca de café (BCF) foi avaliada utilizando dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) com 99% de pureza, previamente seco em estufa. Para preparar a solução estoque de cromo, dissolveu-se 1,41 g do reagente em água deionizada ($\text{pH} \approx 6,70$) em um balão de 0,5 L, obtendo-se uma solução padrão com concentração 1.000 mg L^{-1} . Esta solução padrão foi então diluída para preparar as soluções de trabalho e a curva de calibração. Os pH's em todos os experimentos foram ajustados com NaOH 97% e HNO_3 65% PA, a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, através de um pHmetro digital (Hanna) previamente calibrado.

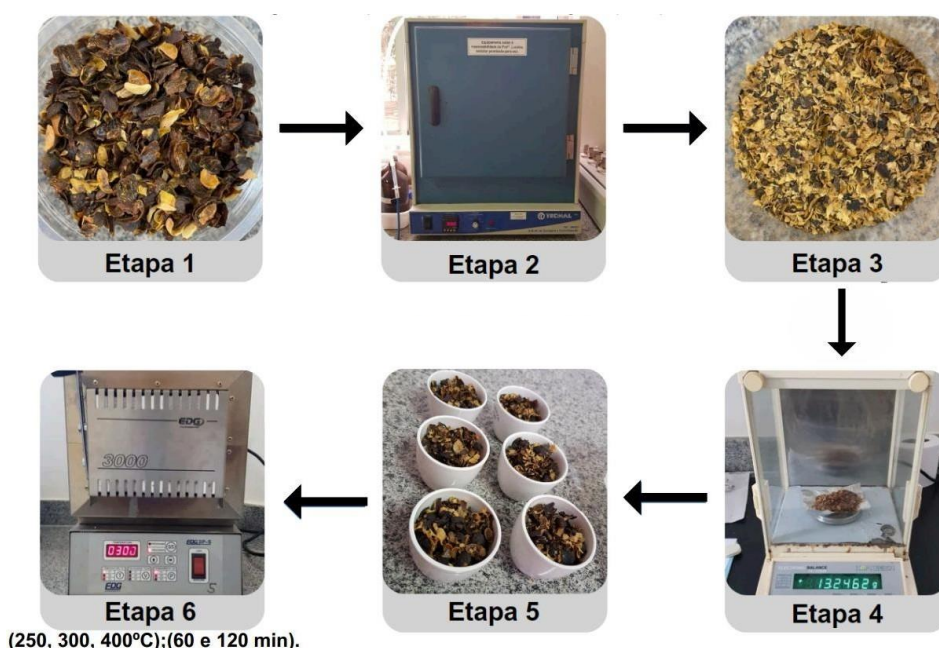
Para agitação foi utilizada uma mesa vibratória (Mod.109) com velocidade de 150 rpm. O biochar foi obtido em forno tipo mufla (EDG-3PS) e o cromo foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica em chama, do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), (Perkin Elmer, AAnalyst 400). Operado com uma mistura de gás acetileno ($3,30 \text{ L min}^{-1}$), ar comprimido (10 L min^{-1}), lâmpada de cátodo oco (357,87 nm) e abertura da fenda espectral com 2,7 nm.

4.2 Produção do biochar de casca de café (BCF)

As etapas resumidas da metodologia de produção do BCF estão representadas na Figura 9. A Etapa 1 representa a coleta das cascas de café (CF) arábica recolhidas em um cafezal próximo ao município de Catalão - GO, logo após processamento por via seca adequado. As CF foram lavadas com água potável e destilada e secas em estufa a 90°C por 24 horas, Etapa 2. Após resfriamento em temperatura ambiente as CF secas foram trituradas em

liquidificador, Etapa 3. As CF inteiras (CI) e trituradas (CT) foram pesadas (P_1) e adicionadas em cadinhos previamente calcinados a 500°C por 1 hora, que foram novamente pesados com amostra (P_2), Etapas 4 e 5. Assim, em quadruplicada os cadinhos com CI e CT passaram pelo processo de pirólise em forno mufla com diferentes temperaturas de 250, 300 e 400°C com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob condições de oxigênio limitado e tempo de residência nessas temperaturas por 60 e 120 minutos, Etapa 6.

Figura 9 - Etapas resumidas da metodologia de produção do BCF.



Fonte: Autora, 2024.

4.2.1 Rendimento da produção de BCF

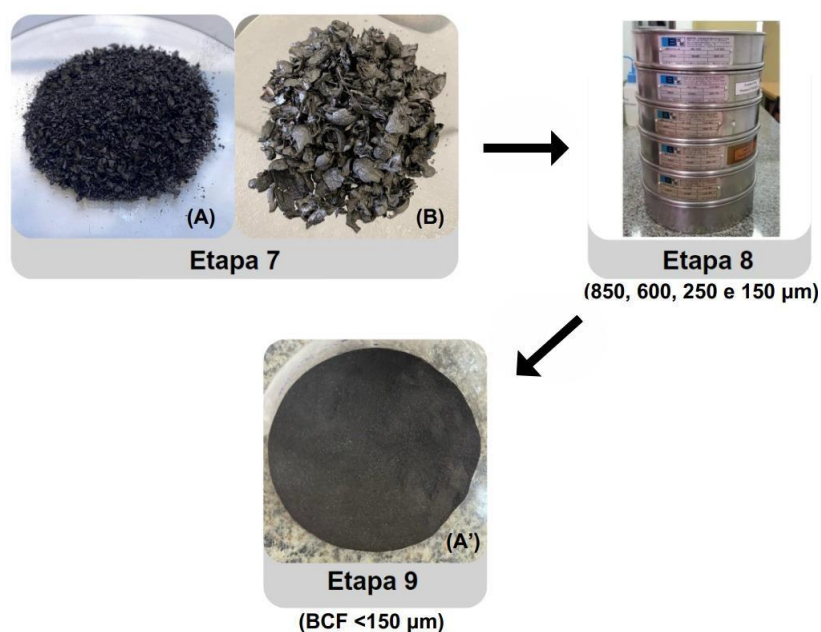
Após o resfriamento, os biochars obtidos foram pesados nos cadinhos (P_3);(M_i) e isoladamente (P_4);(M_f), para o cálculo de rendimento de produção (R), conforme a Equação 10 e a Etapa 7. O M_f corresponde à massa de biochar resultante e M_i é a massa inicial de biomassa.

$$R (\%) = M_f/M_i \times 100 \quad (10)$$

Em seguida, os biochars obtidos pelas CI foram macerados no almofariz e peneirados em granulometrias maior e menor que 850, 600 e 250 μm .

Enquanto o biochar a partir da CT foi peneirado em granulometria média menor que 150 μm Etapa 8 e 9 (Figura 10). O biochar da CT com granulometria média menor que 150 μm , pirolisado em 300°C por 60 minutos foi fixado para todas as análises desse estudo. Os biochars obtidos pelas CI foram obtidos apenas para realização dos testes de granulometria em DPX. E todo o biochar produzido para os experimentos partiu de um lote único de amostras coletadas no mesmo dia.

Figura 10 - Etapas da produção de BCF após a pirólise.



Fonte: Autora, 2024.

4.3 Teste preliminar de adsorção

Para direcionar a pesquisa para suas melhores condições, foram realizados testes de adsorção em solução contendo íons Cr^{3+} em pH 4 (sem ajuste) utilizando BCF pirolisado em diferentes temperaturas (250, 300 e 400°C) e tempos de residência (60 e 120 minutos). Esses testes, realizados em triplicatas, consistiram em misturar 20 mL de solução de Cr^{3+} com concentração de 10 mg L^{-1} em 100 mg de BCF, mantendo agitação por 10 minutos. Em seguida, a solução foi submetida a uma filtração simples e analisada por FAAS. Com curva de calibração do equipamento em cinco pontos de (2, 5, 7, 10, 12, e 15 mg L^{-1}).

4.4 Ensaios de caracterização do BCF

4.4.1 pH de carga zero (pH_{pcz})

Para melhor compreender o mecanismo de adsorção, o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente foi determinado em função do pH da solução (FREITAS et al., 2015). Em erlenmeyers em triplicatas, adicionou-se 20 mL de água deionizada com pH variando de 1,0 a 14,0 e 100 mg de BCF, que foram vedados, agitados manualmente e colocados em repouso por 24 horas. As soluções passaram por filtração simples e o pH dos sobrenadantes foram medidos. Um gráfico de $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ foi traçado em função do pH inicial para encontrar o valor do pH_{pcz} . Onde $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ é igual a zero no ponto de interseção da curva resultante do encontro perpendicular ao eixo das ordenadas.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada para criar imagens ampliadas tridimensionais de alta resolução da superfície da amostra. Um feixe de elétrons focado varre a superfície da amostra, e interage com o material, produzindo uma variedade de sinais que permite a obtenção de informações sobre a sua forma e composição química (MALISKA, 2004). A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) junto ao MEV, possibilitou estimar os elementos químicos presentes na amostra. Nesta técnica, um feixe de elétrons incidente atinge a amostra e excita os átomos que retornam para seu estado fundamental emitindo fótons com energias específicas do elemento, o que permite sua identificação e quantificação (MALISKA, 2004; NI et al., 2016). Informações sobre formato e composição do BCF foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca EVO MA10 com detector secundário de espectrômetro de raio X por dispersão em energia (*EDS, do inglês energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer*) de marca Oxford, modelo 51-ADD0048, localizado na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). As amostras com 150 μm foram recobertas com ouro por um equipamento EM SCD050, da

marca Leica. E as análises foram feitas com aproximações de 100, 1000, 5000 e 10000 vezes.

4.4.3 Infravermelho (IV)

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando Espectrofotômetro de Infravermelho (IV) (Shimadzu, Prestige-21), no Laboratório de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT). Amostras de BCF foram maceradas e misturadas em KBr (proporção de 100:1 KBr/amostra), que depois passaram por processo de prensagem até formarem pastilhas. O estudo foi realizado na faixa de números de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e com 32 varreduras.

4.5 Testes de adsorção em batelada

4.5.1 Teste de pH

Para estudo de pH, preparou-se uma solução contendo íons Cr^{3+} a uma concentração de 10 mg L^{-1} . O pH dessa solução foi ajustado no intervalo de 1,0 a 8,0. Alíquotas de 20 mL dessas soluções foram adicionadas em erlenmeyers. Nesses erlenmeyers, foram acrescentados 100 mg de BCF a diferentes temperaturas (250, 300 e 400°C) e em diferentes tempos (60 e 120 minutos) de pirólise. O sistema foi agitado em uma mesa agitadora por 10 minutos a 150 rpm. Em seguida, a solução foi filtrada e armazenada para leitura por FASS. O teste de pH também foi feito para solução de íons Cr^{6+} em concentração de 10 mg L^{-1} , seguindo os mesmos procedimentos experimentais descritos. Para ambos os íons de Cr a faixa de trabalho foi calibrada com soluções padrões contendo concentrações conhecidas do elemento de interesse (controles) com de 2,5 a 15,0 mg L^{-1} em cinco pontos de (2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 e 15,0 mg L^{-1}) que foram lidos em triplicadas. Todos os experimentos realizados foram feitos em triplicatas, considerando a média dos resultados. As soluções controles sem biochar e sem cromo (brancos) também foram avaliadas sob as mesmas condições em todos testes para corrigir interferências.

4.5.2 Cinética de adsorção

O tempo de equilíbrio do processo de adsorção dos íons Cr^{3+} em BCF, foi avaliado nos seguintes intervalos de tempo (0,08; 0,166; 0,33; 0,50; 0,66; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 minutos). Neste estudo, uma mistura de 10 mL de solução de Cr^{3+} (10 mg L^{-1}) em pH 5 e 20 mg de BCF foram adicionadas em erlemeyers e em sequência colocados sob agitação de 150 rpm. Após cada tempo proposto, a mistura foi submetida a uma filtração simples e o sobrenadante foi analisado por FAAS. O mesmo procedimento experimental foi realizado para solução de íons Cr^{6+} (10 mg L^{-1}) em pH 1. Os dados foram ajustados testando os modelos cinéticos de pseudo - primeira e segunda ordem, Avrami e Elovich, para ambos os íons de cromo.

4.5.3 Isotermas de adsorção

Avaliou-se a capacidade máxima de adsorção do BCF para solução de Cr^{3+} , variando a concentração da solução em pH 5, com concentrações de (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10; 20; 30; 40; 50 mg L^{-1}). Para os ensaios, foi adicionado 10 mL de solução em erlemeyers, seguidos por 20 mg de massa de BFC. As réplicas foram agitadas por 20 minutos a 150 rpm à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Em seguida, passaram por filtração simples e análise no FAAS. Com tempo de agitação de 40 minutos, um processo experimental semelhante foi realizado para solução de íons Cr^{6+} em pH 1. Os modelos de isotermas de adsorção de SIPS, Freundlich e Langmuir foram aplicados.

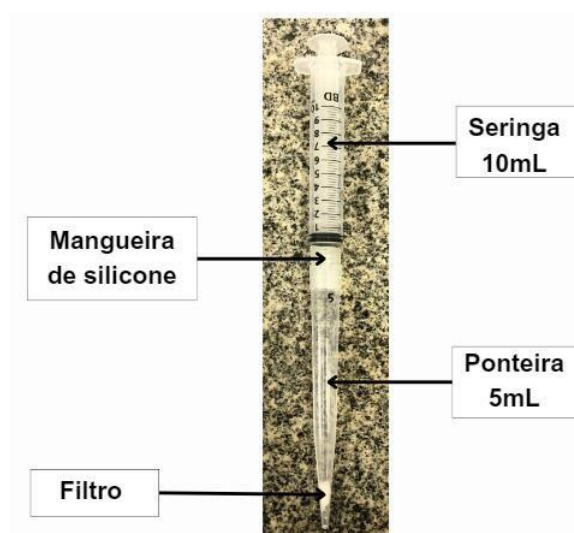
4.6 Testes de adsorção por DPX

4.6.1 Avaliação de diferentes filtros

Essa avaliação foi realizada para identificar possíveis interferências no processo de adsorção em DPX, assegurando a consistência das análises. No teste de adsorção em ponteira descartável (DPX) apenas com filtros (lã de vidro, algodão e esponja), utilizou-se uma solução de íons Cr^{3+} com condições pré-determinadas de concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5, biochar a 300°C com granulometria menor que $150 \mu\text{m}$ e 3 ciclos de extração. Diferentes filtros (lã de

vidro, algodão e esponja) foram testados em uma ponteira de 5 mL. Esses filtros foram inseridos na extremidade da ponteira, que foi acoplada a uma seringa descartável por meio de uma mangueira de silicone de 2 cm de comprimento, Figura 11. Cerca de 3,5 mL de água deionizada foi aspirada pela DPX a fim de limpar o interior da ponteira, em seguida, a solução de íons Cr^{3+} foi aspirada três vezes (3 ciclos) na mesma alíquota. Os sobrenadantes foram reservados e a adsorção relativa (%) foi determinada por FAAS. A curva de calibração foi feita em seis pontos de (2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg L^{-1}) e as leituras em triplicatas.

Figura 11 - Esquema da DPX adaptada.



Fonte: Autora, 2024.

4.6.2 Estudo da granulometria do BCF

Para o teste de granulometria, as cascas de café inteiras e trituradas em liquidificador foram pirolisadas a 300°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 60 minutos. O BCF produzido a partir da CI foi macerado em almofariz de porcelana e peneirado em granulometrias de 850, 600, 250 μm . Já o BCF originado da CT foi macerado e peneirado em 150 μm . As adsorções foram realizadas em solução de íons Cr^{3+} (10 mg L^{-1}) em pH 5 e com filtro de esponja. O mesmo procedimento descrito no teste de adsorção em diferentes filtros foi executado, e após a limpeza, 20 mg de massas de BCF foram acrescentadas nas ponteiras que foram fixadas novamente na seringa e 3 mL da solução foram

aspiradas, assim como somente água deionizada. A mesma solução foi aspirada 3 vezes (3 ciclos) e, posteriormente, avaliada por FAAS.

4.6.3 Adsorção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+}

A fim de avaliar a capacidade adsorptiva do BCF pelos íons Cr^{3+} (pH 5) e Cr^{6+} (pH 1) por meio da DPX, testes foram realizados em soluções individuais contendo esses íons em concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Nas ponteiras com filtro de esponja limpas, foram adicionados 20 mg de BCF trituradas com granulometria de $150 \mu\text{m}$. Em seguida, as adsorções foram feitas conforme o processo experimental descrito anteriormente, em 3 e 5 ciclos, e com quantificação por FAAS. A curva de calibração foi avaliada em sete pontos de ($0,15, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$).

4.6.4 Teste de eluição

Novos testes de adsorção foram realizados nas mesmas condições de soluções individuais descritas no item 4.6.3. O processo de eluição foi avaliado com 1 mL de soluções de HCl, HNO_3 e NaOH ($0,1 ; 0,5 ; 1,0 \text{ M}$), em 3 ciclos, seguida de determinação por FAAS, aplicando os mesmo pontos de calibração da curva em ($0,15, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento da produção de BCF

Na produção do biochar o foco está na obtenção de um produto carbonáceo de maior teor de carbono fixo, possível devido a evaporação da água, dos gases voláteis e pela eventual polimerização de compostos orgânicos na estrutura dos poros (WEBER e QUICKER, 2018). A quantidade de biochar produzido depende da biomassa e das condições do processo de pirólise, tais como temperatura e tempo de queima. Baixas temperaturas, taxas de aquecimento e longos tempos de pirólise são geralmente empregadas para

alcance de um alto rendimento de biochar (WEBER e QUICKER, 2018). A partir das massas anotadas (P_1 , P_2) os rendimentos de massa de BCF foram calculados (Tabela 5).

Tabela 5 - Avaliação do rendimento de massa da pirólise de CF em diferentes temperaturas.

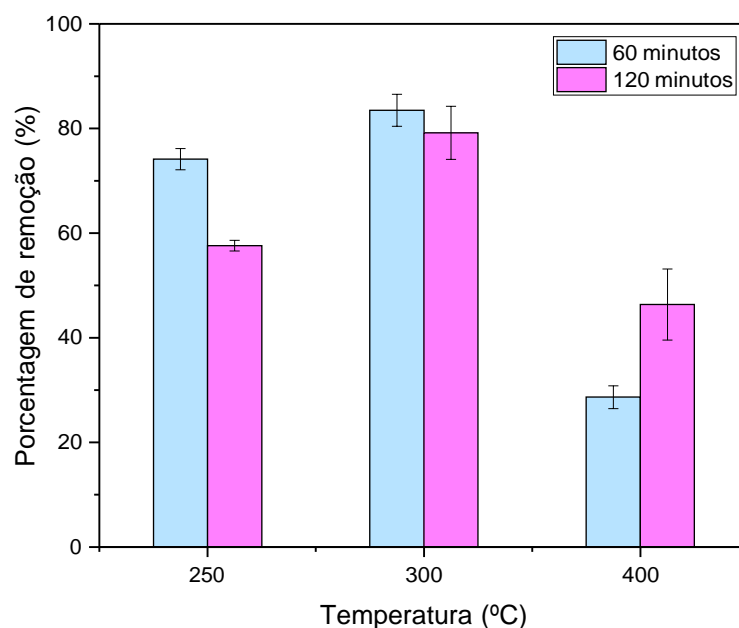
Condição da CF	Temperatura de pirólise (°C)	Tempo de pirólise (minutos)	Rendimento de massa (%)
Triturada	250	60	66%
		120	61%
Triturada	300	60	58%
		120	56%
Triturada	400	60	35%
		120	32%

Fonte: A autora, 2024.

Na Tabela 4 constata-se que o rendimento de massa caiu com o aumento da temperatura, conforme esperado (WEBER e QUICKER, 2018). A biomassa é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Nas temperaturas de pirólise a 200 e 300°C, ocorrem as mudanças mais significativas nas propriedades da biomassa, pois acontece a decomposição da hemicelulose (YANG et al., 2007). Nessa faixa de temperatura (200 e 300°C), bons rendimentos foram alcançados, e observou-se que não houve uma mudança significativa em relação ao rendimento nas temperaturas estudadas e nos diferentes tempos de pirólise (60 e 120 minutos). Isso mostra a viabilidade do processo e que os resíduos estão sendo aproveitados de maneira eficiente. Os rendimentos de aproximadamente 30% obtidos na temperatura de 400°C seguiram o percentual típico encontrado na literatura para essa temperatura de pirólise (WEBER e QUICKER, 2018).

5.2 Teste inicial de adsorção

Esses testes preliminares de adsorção de íon Cr^{3+} foram realizados para definir o melhor tempo e temperatura de pirólise do BCF. Os resultados da adsorção relativa em porcentagem estão expressos na Figura 12.

Figura 12 - Resultados do estudo de pirólise.

Fonte: Autora, 2024.

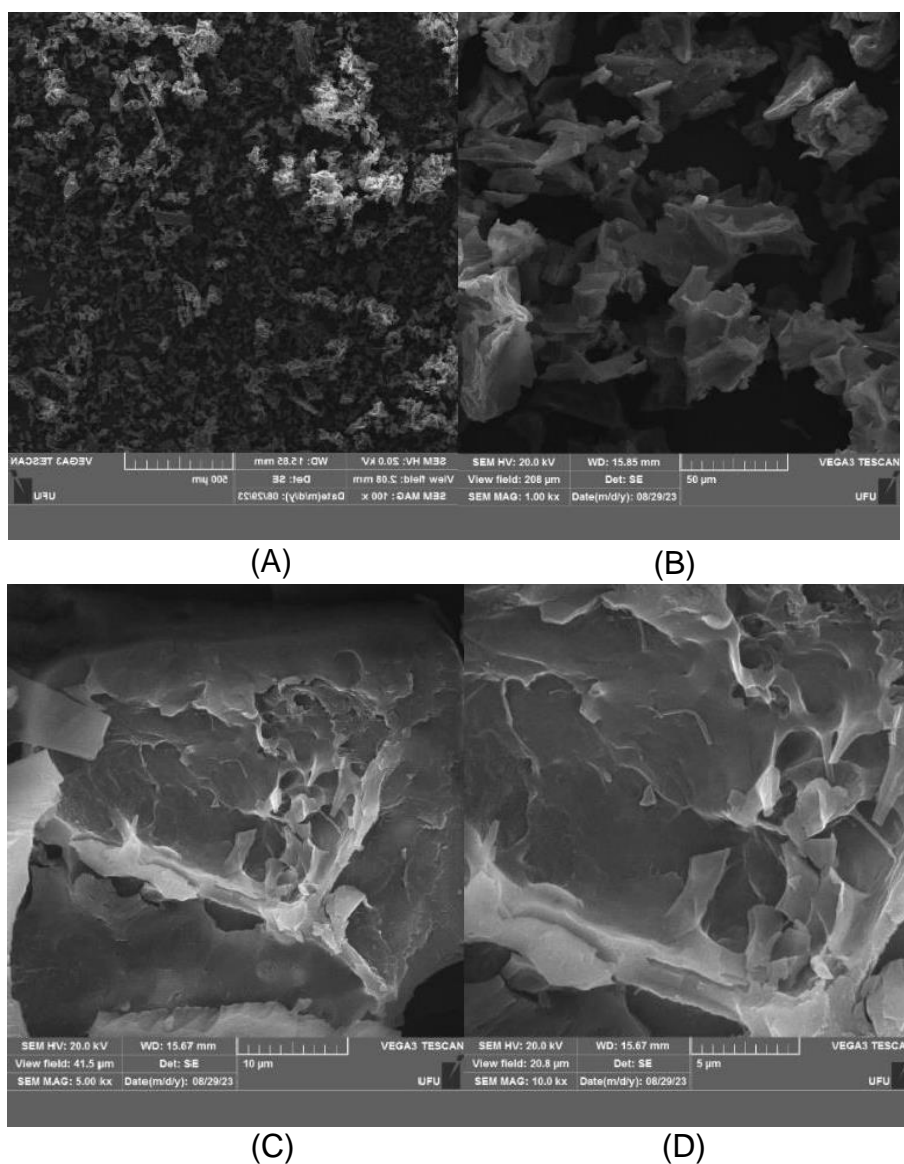
Com base nos resultados de adsorção em porcentagem, observa-se que a melhor temperatura de pirólise foi em 300°C, com remoção maior que 80% em 60 minutos e na faixa de 80% em 120 minutos. Um teste estatístico T comumente aplicado para testar hipóteses sobre a diferença entre duas médias foi realizado nos resultados a 300°C para definir o tempo de queima ideal. O teste estatístico F anterior ao teste T, indicou que as variâncias entre os dois valores são supostamente iguais com resultado de 0,32 ($> 0,05$). No teste T o resultado tabelado obtido de 4,30, maior que o calculado que foi de 0,62, e o valores de T unicaudal foi de 0,29 e bicaudal igual a 0,59 ($> 0,05$). Assim, pode-se dizer que não existe diferença significativa entre as médias, e que os resultados em ambos os tempos de pirólise são estatisticamente iguais. Por essa razão, a temperatura de 300°C e tempo de pirólise em 60 minutos foram estabelecidos para reduzir o gasto energético durante a produção.

5.3 Caracterização do BCF

5.3.1 Morfologia superficial (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para obtenção de informações sobre a morfologia da superfície do BCF. As micrografias obtidas por MEV do BCF pirolisado em 300°C estão expostas na Figura 13.

Figura 13 - Imagens obtidas na MEV do BCF. Magnificações: (A) 100x; (B) 1000x; (C) 5000x; (D) 10000x.

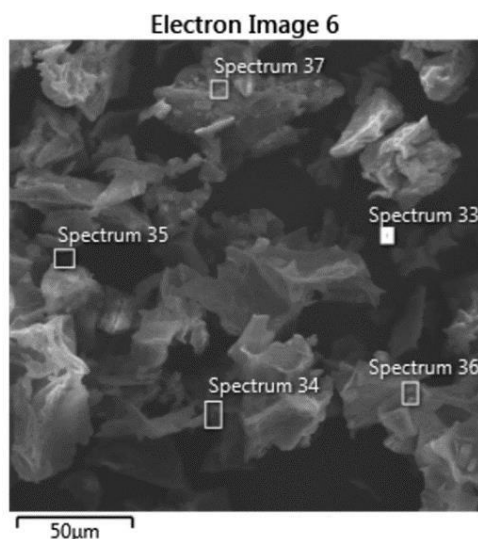


Fonte: Autora, 2023.

Observa-se pela micrografia (A), que o BCF apresenta poros pequenos e em grandes quantidades. Em relação a rugosidade, a superfície da BCF é irregular, e bastante heterogênea com áreas em formas distintas. Com o aumento da magnitude da imagem, micrografia (C) observa-se regiões e espaços porosos e irregulares, que contribuem para o processo de adsorção de íons metálicos (ALVES, 2013; SANTOS et al., 2015).

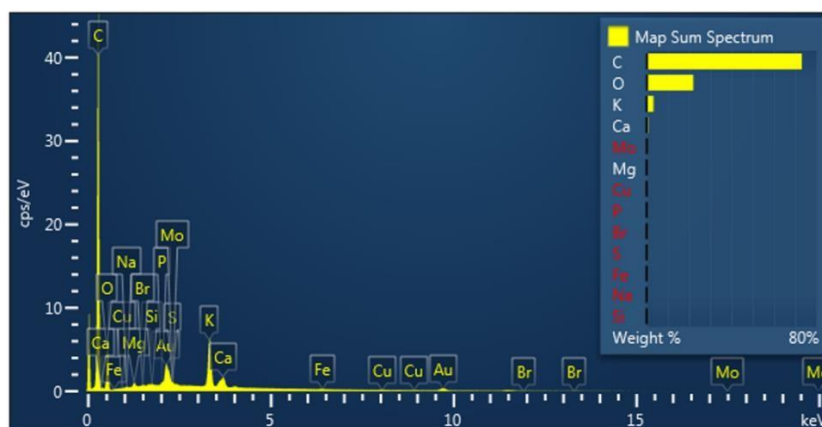
A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) junto ao MEV, possibilitou estimar os elementos químicos presentes na amostra. Nesta técnica, um feixe de elétrons incidente atinge a amostra e excita os átomos que retornam para seu estado fundamental emitindo fótons com energias específicas do elemento, o que permite sua identificação e quantificação (MALISKA, 2004). Os elementos da BCF foram determinados com base nas regiões definidas na imagem da amostra, exibidas na Figura 14. O resultado em mapa de elementos obtidos nas respectivas regiões estudadas na imagem está apresentado na Figuras 15.

Figura 14 - Regiões escolhidas no BCF, para determinação dos elementos químicos presentes.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 15 - Mapa geral dos elementos químicos presentes no BCF, nas regiões especificadas no espectro 6.



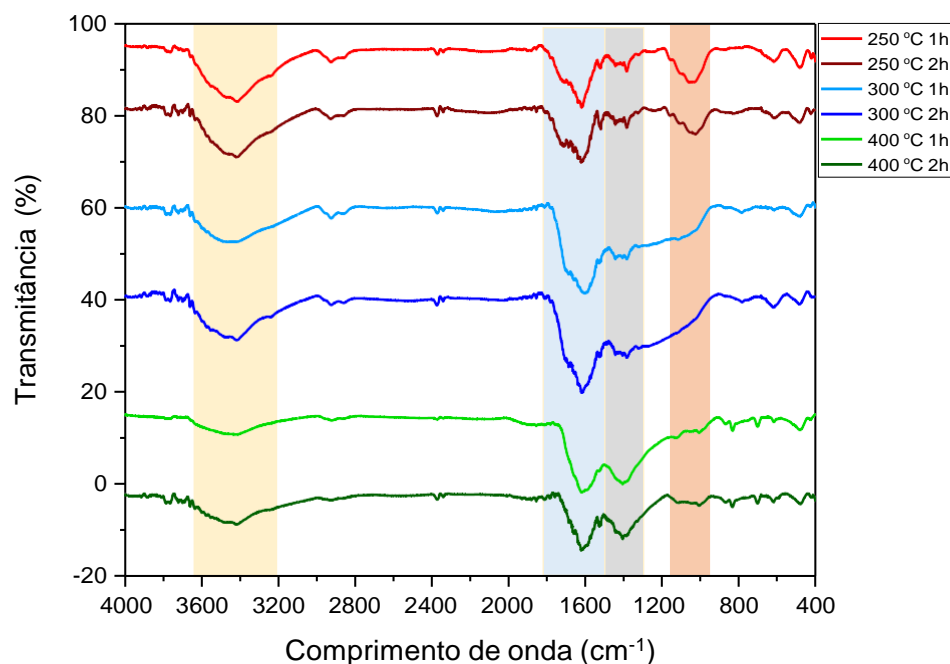
Fonte: Autora, 2023.

Como resultado da Figura 14 observa-se o pico principal para carbono. Apresentando composição de carbono (71%), oxigênio (23%), potássio (4%) e cálcio (0,35%). As elevadas proporções de carbono e oxigênio, podem ser atribuídas à composição de polissacarídeos, fibras e proteínas presentes na CF (SANCHEZ E ANZOLA, 2012; JANISSEN E HUYNH, 2018). A predominância de carbono era esperada devido ao processo de pirólise utilizado para obter o biochar. Esse processo resulta em um aumento no teor de carbono e, conseqüentemente, em uma redução nos teores de hidrogênio e oxigênio (WEBER e QUICKER, 2018)

5.2.2 Caracterização dos grupos funcionais

Os grupos funcionais do biochar de casca de café (BCF) foram caracterizados por IV. Visto a importância de conhecer as propriedades físicas e químicas dos grupos presentes na superfície da biomassa para entender o fenômeno da adsorção. Os espectros de IV dos BCF resultantes das pirólises em diferentes temperaturas e tempos de residência estão dispostos na Figura 16.

Figura 16 - Espectros de infravermelho (IV) do BCF em diferentes temperaturas de pirólise.



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 16, os espectros encontrados apresentam características gerais semelhantes mesmo com tempos de pirólise diferentes. Observa-se que a temperatura exerce influência na presença de certos grupos funcionais, principalmente devido às diferenças nas intensidades dos picos. As bandas entre 3.700 e 3.300 cm^{-1} correspondem a vibrações (O-H) de grupos carboxílicos, álcoois e fenólicos, característicos das estruturas de taninos, celulose, hemicelulose e lignina que compõem a CF. Nessas bandas, nota-se maior intensidade em temperaturas mais baixas que diminuem gradualmente até quase desaparecer nos espectros de temperaturas mais altas em 400°C. Isso indica que a elevação da temperatura resultou na perda de umidade e grupos hidroxilas no BCF (FU et al., 2011; WANG et al., 2019). O estiramento (C-H) é visto em absorções características de vibrações alifáticas (C-H, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$) na faixa de 2.900 a 2.800 cm^{-1} . A redução na intensidade dos espectros biochar pirolisado em 400°C indica que ocorreram mudanças na estrutura lignocelulósica da matéria-prima, resultando na liberação térmica de subprodutos aromáticos (KIM et al., 2012; HU et al., 2019). Em aproximadamente 2.400 cm^{-1} ,

observamos pequenos picos que correspondem à vibração de alongamento das ligações triplas $C\equiv C$ ou $C\equiv N$ (DING et al., 2014; WU; LIU; YANG, 2019).

A banda observada na região de 1.650 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos ($C=C$ e $C=O$) de estruturas aromáticas, devido a presença de compostos como a lignina e polifenóis (LOPES e FASCIO, 2004; PAIVA et al., 2010) e também pode ser associado a exposição de porções mais internas dos grupos carbonizados que se oxidaram em CO_2 . A intensidade dessa banda aumenta principalmente no biochar produzido em $300^\circ C$. Esse fenômeno é consistente com o processo de pirólise, no qual ocorre a aromatização da superfície do biochar pela perda de grupos polares. Essa transformação favorece a formação de grupos funcionais específicos. Provavelmente, o processo de pirólise em 300 e $400^\circ C$ resultou em estruturas com área de superfície maior (WEBER e QUICKER, 2018).

Nas bandas entre 1.400 e 1.000 cm^{-1} é possível determinar ligações simples ($C-H$, $C-O$) de fenóis, álcoois, éteres e ésteres. As bandas em 1.400 cm^{-1} se fundem nos espectros conforme o aumento da temperatura, indicando a degradação de compostos como hemicelulose, celulose e lignina. Além disso, a maior intensidade da banda em 1.000 cm^{-1} na pirólise em temperatura mais baixa, refletida na perda de absorção nos espectros em temperaturas mais altas está associada à degradação desses compostos (KIM et al., 2013; HU et al., 2019). As bandas em $900^\circ C$ são atribuídas as vibrações de grupos alcanos, alcenos, álcoois e da ligação $C-H$ em estruturas aromáticas (HAGEMANN et al., 2018; DURÁN-VALLE, 2012).

A análise de infravermelho do BCF revelou a presença de grupos funcionais esperados. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, esses grupos são removidos da superfície, favorecendo rearranjos moleculares. Essas alterações podem ou não favorecer a interação entre íons cromo e a superfície adsorvente do BCF (WEBER e QUICKER, 2018).

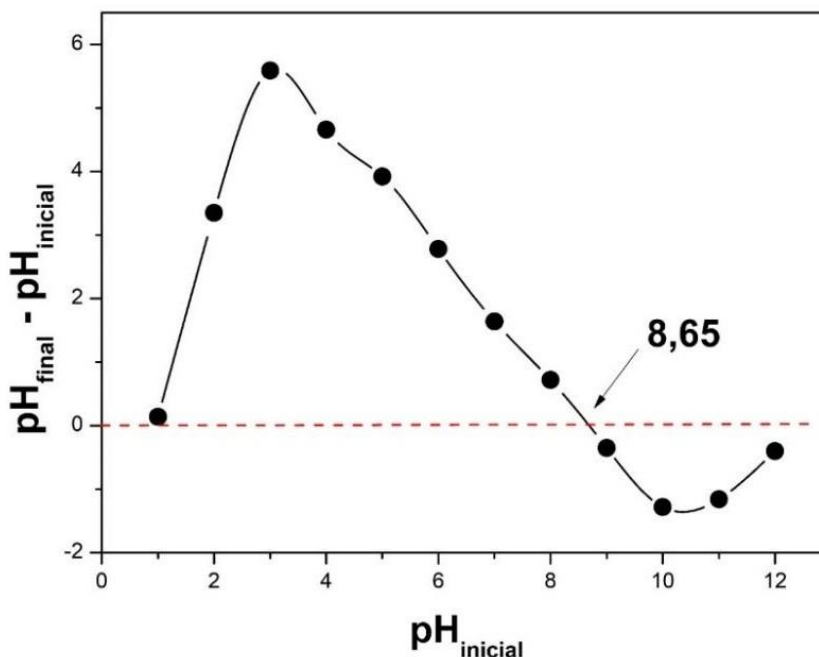
5.3.3 $\text{pH}_{(\text{pcz})}$

O pH de uma solução afeta diretamente o processo de adsorção, visto que influencia na carga superficial do sólido que governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). A superfície de biomassa bruta é geralmente ácida ou levemente básica com um valor de pH de 5 a 7,5 (VASSILEV et. Al, 2009; QUICKER et, al. 2016). Os grupos funcionais volatilizados durante a pirólise são principalmente de natureza ácida, como grupos carboxila e hidroxila pode atuar como ácido ou base, dependendo do pH do meio. Uma vez liberados os grupos funcionais, o sólido restante torna-se mais básico. Em solução, a dissociação desses grupos funcionais superficiais polimerizados depende do pH (QUICKER et al., 2016; AHMAD et al., 2012).

Portanto, o pH precisa ser ajustado para que as cargas superficiais do adsorvente e do adsorbato sejam opostas, criando atração eletrostática entre eles (NASCIMENTO et al., 2014). O chamado pH de carga zero ou nula (PCZ), representa o valor de pH no qual a carga superficial líquida das regiões positivas do adsorvente é igual à carga superficial das regiões negativas (SOARES e ALVES, 2020; REGALBUTO e ROBLES, 2004). O sólido (biochar) apresentará carga superficial positiva quando em contato com uma solução com pH inferior ao pH_{PCZ} , o que favorece a adsorção de ânions. Quando em contato com solução de pH superior ao pH_{PCZ} , a carga superficial do biochar é negativa, favorecendo a adsorção de cátions (SOARES e ALVES, 2020; NASCIMENTO at al., 2014).

Avaliar o pH do PCZ é relevante para estimar a faixa de pH em que o adsorvente demonstra maior eficiência na adsorção íons. Assim, o comportamento ácido-básico da superfície do biochar de casca de café (BCF) foi avaliado por meio do PCZ. Os resultados podem ser observados na Figura 17.

Figura 17 - Ponto de carga zero do BCF.



Fonte: Autora, 2024.

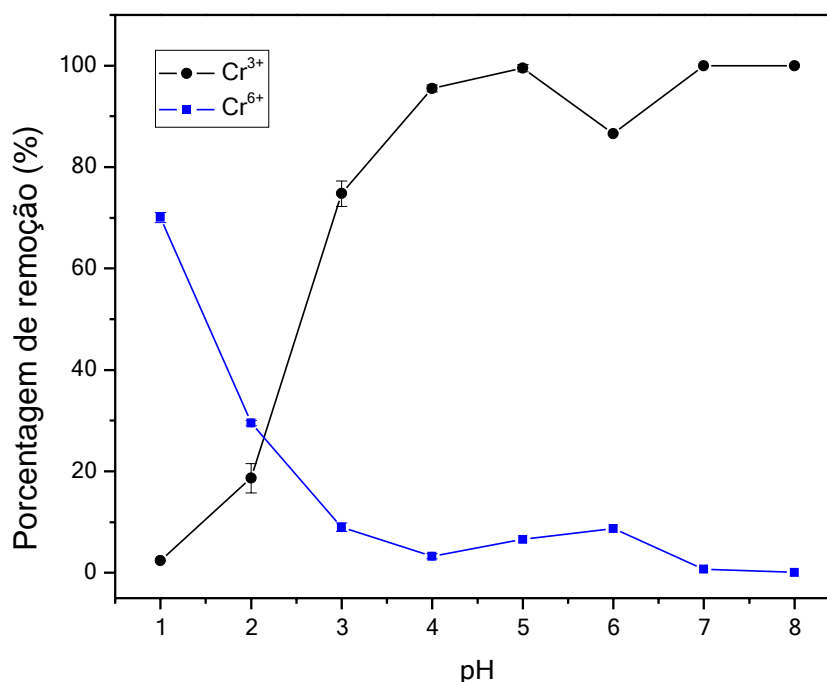
O PCZ do BCF encontra-se em pH 8,6. Logo, quando colocado nesse valor de pH terá carga líquida aproximadamente igual a zero. Esse valor de PCZ demonstra que na superfície do BCF predominam grupos básicos. Em ambiente com pH superior a 8,6 o BCF aparece carregado negativamente devido a presença dos grupos funcionais dissociados. Apresentando maior capacidade de adsorver substâncias com carga positiva. Em condições de acidez abaixo de pH 8,6, o BCF tem carga predominantemente positiva típica de agrupamentos não dissociados, e assim irá adsorver substâncias com cargas negativas.

5.4 Testes em batelada

5.4.1 Influência do pH na adsorção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+}

O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes no processo de adsorção de íons metálicos, por influenciar na quantidade e tipo de sítios ativos na superfície do sólido adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). O efeito do pH (1 a 8) na adsorção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} (10 mg L^{-1}) em 100 mg BCF são mostrados na Figura 18

Figura 18 - Efeito do pH na adsorção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} em BCF.

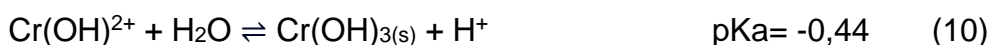
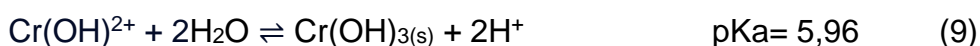
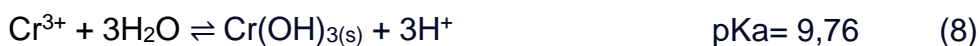


Fonte: Autora, 2024

A partir da Figura 18, nota-se que houve adsorção significativa de íons Cr^{3+} na superfície do BCF a partir de pH 3, com cerca de 76% de remoção, e que o processo se estabiliza em pH 5 com aproximadamente 100% de remoção. Associando os resultados obtidos ao pH_{PCZ} (Figura 17) e com o gráfico de distribuição das espécies de Cr^{3+} (Figura 2), o favorecimento da remoção pelo aumento do valor de pH da solução era esperado. Visto que, o pH_{PCZ} do BCF 8,6, em uma solução com pH maior que o pH_{pcz} resultará em uma maior capacidade de troca de cátions, pois a atração eletrostática entre o adsorvente e o cátion Cr^{3+} será favorecida, facilitando a remoção. Já em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , a remoção não será favorecida. Isso ocorre devido às forças repulsivas entre o adsorvente e o adsorvato, pois ambos possuem cargas líquidas positivas (WEBER e QUICKER, 2018). Com base no exposto, e ao fato que os ensaios ocorreram em pH 5, com carga positiva do íon Cr^{3+} estudado (na forma catiônica em pH 5), fica evidente que o mecanismo de adsorção não se limita apenas a interações físicas, como as eletrostáticas. A carga superficial do

BCF é predominantemente positiva abaixo de pH 8,6, destacando a similaridade entre a carga do BCF e a natureza catiônica do Cr^{3+} . Essas constatações enfatizam a existência de outros fatores e interações químicas. No entanto, poucos estudos investigam a remoção do íon Cr^{3+} e seus mecanismos de interações, já que o foco principal costuma ser o íon Cr^{6+} (WNETRZAKA et al., 2013; YANG et al., 2013; LI et al., 2017).

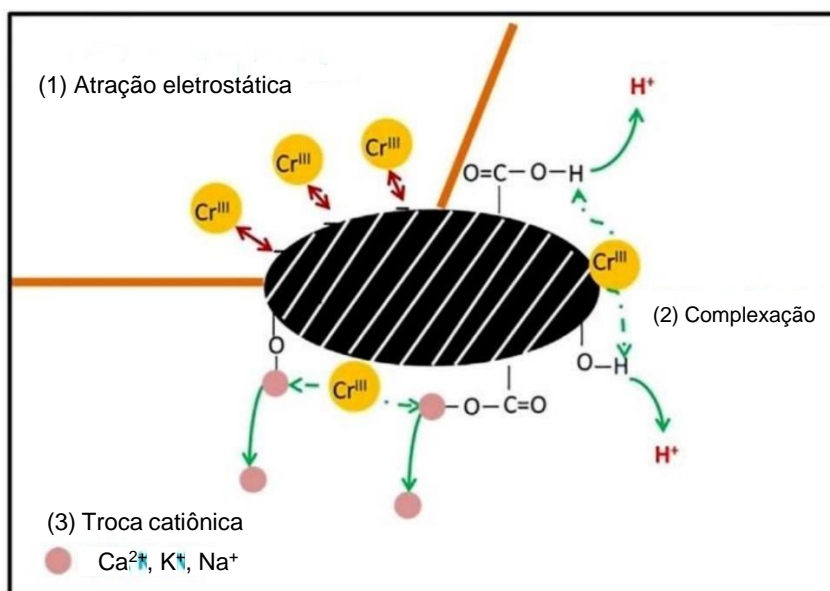
De acordo com a Figura 2, as principais espécies do cromo trivalente são o íon hidratado escrito como $[\text{Cr}^{3+}$ (pH 1-5)], $[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (pH 2-7)], $[\text{Cr}(\text{OH})^+$ (pH 5-8)] e $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ (pH 10-14)]. Considerando que as espécies estão em equilíbrio com $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ e que são determinadas pelo pH, as seguintes equações conduzem a distribuição das espécies (MALTEZ, 2003):



A concentração relativa de espécies de cromo depende da concentração total e da acidez em solução. No estado trivalente a forma mais estável sob condições redutoras existentes são as espécies catiônicas- produtos de primeira e segunda hidrólises $[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Cr}(\text{OH})_3]$ na faixa de pH de 4 a 8. Esta hidrólise está diretamente relacionada à reatividade do íon Cr^{3+} , pois a reatividade diminui gradativamente devido a destruição da esfera de coordenação aquocomplexos. Conforme o pH aumenta, a hidrólise do metal aumenta e sua solubilidade diminui devido à formação de macromoléculas resultantes da ligação de íons Cr^{3+} através de grupos hidroxila (DE BARROS, 2001). O pH 5 foi fixado nos testes pela presença predominante de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Vale destacar que a solução estudada possui Kps adequado em concentração (10 mg L^{-1}) com íons Cr^{3+} solúveis em solução. Com base nas literaturas limitadas, três mecanismos principais são responsáveis pela adsorção de Cr^{3+} pelo BCF: (1) atração

eletrostática, (2) complexação com grupos funcionais contendo oxigênio e (3) troca catiônica (Figura 19).

Figura 19 - Mecanismos de adsorção de Cr^{3+} por biochar.



Fonte: Adaptado de LI et al., 2017.

Como no pH estudado o $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ se manifesta majoritariamente, é coerente propor que o mecanismo de adsorção não seja controlado por forças de interações eletrostáticas. No entanto, em uma solução com pH 5 ajustada com HNO_3 , existe a possibilidade da superfície do BCF apresentar porções carregadas negativamente, atraindo íons Cr^{3+} da solução. Fazendo com que haja interações não específicas com a dupla camada elétrica entre a superfície carregada positivamente e o meio contendo contra-íons e co-íons provenientes da solução de HNO_3 , afetando a quantidade de íons Cr^{3+} adsorvidas na superfície do BCF (HO et al, 1999; PANIAGUA et al, 2021).

A natureza do biochar também é um fator que deve ser considerado na adsorção do Cr^{3+} nessas condições. Pois sua superfície complexa, constituída por diferentes grupos funcionais, como hidroxilas, carboxilas e fenóis, pode interagir com cátions metálicos, mesmo quando a superfície do biochar está carregada positivamente (WEBER e QUICKER, 2018). A adsorção de íons Cr^{3+} também pode ocorrer através de mecanismos específicos, como formação de

complexos na superfície. Esses complexos são formados quando os íons metálicos se ligam diretamente aos grupos funcionais do biochar, independentemente da carga superficial global. Ocorre a troca catiônica quando durante o processo, os cátions na solução se ligam aos grupos funcionais do adsorvente, substituindo os cátions que estavam originalmente ligados a esses grupos (LI et al., 2017).

A Figura 18, ilustra a influência do pH da solução na adsorção de íons Cr^{6+} na superfície do BCF. Ocorreu adsorção significativa em pH 1 e 2, com adsorção máxima de 70% (pH = 1) e de 30% (pH = 2). O percentual de adsorção sofre uma queda acentuada chegando próxima a 0% a partir de pH 4. Fazendo a mesma analogia ao pH_{PCZ} igual a 8,6 do BCF e com gráfico de distribuição das espécies de Cr^{6+} (Figura 3). Este comportamento ocorre porque a superfície do BCF encontra-se carregada positivamente nesses pHs e no gráfico de distribuição das espécies de Cr^{6+} em solução aquosa. O cromo hexavalente é um agente oxidante forte, e se apresentam em solução aquosa através das espécies aniônicas: cromato [CrO_4^{2-}], dicromato [$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$], hidrogeno cromato [HCrO_4^-], e ácido crômico [H_2CrO_4] (LEE, 1996). Como o adsorvente e adsorvato apresentam cargas opostas, a atração eletrostática será favorecida entre eles. As equações correspondentes para cada uma das reações do equilíbrio são apresentadas a seguir (MALTEZ, 2003):



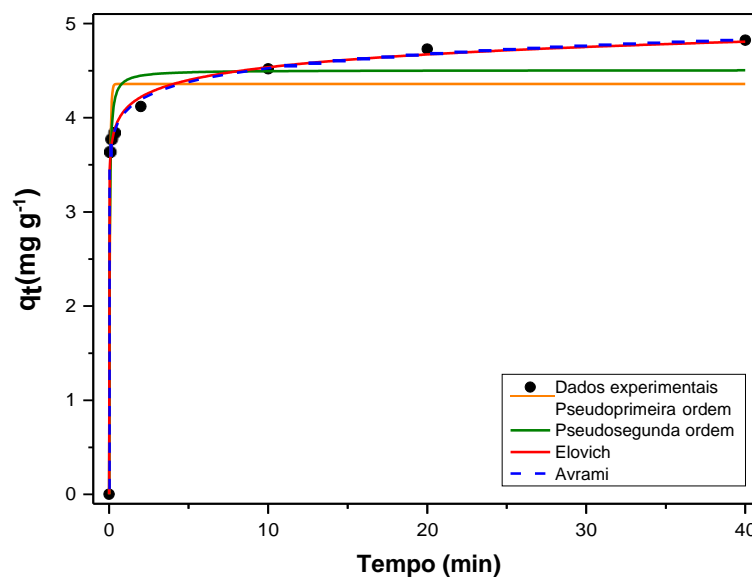
Segundo Zhang et al. (2013a, b), a diminuição do pH da solução aumenta a capacidade de adsorção de ânions, como os íons Cr^{6+} . O aumento na capacidade de adsorção também é influenciado pela quantidade de BCF presente. Isso ocorre devido as interações eletrostáticas entre as cargas negativas dos íons cromato e as cargas positivas dos grupos funcionais do BCF em pH baixo. Por outro lado, o aumento do pH reduz a adsorção de Cr^{6+} na superfície do BCF, pois são geradas espécies como $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HCr_2O_7^- ,

dificultando a adsorção. Pois existe uma competição de íons OH^- com essas espécies de Cr^{6+} pelos locais ativos/carregados na superfície do BCF e por cátions H_3O^+ , entre o solvente e os ânions dicromato, resultando no decréscimo da adsorção (CHAUDRY et al. 1997; SHANG et al. 2017; AMBAYE et al, 2021). Com base no foi analisado, infere-se que o BCF possui capacidade de realizar a extração seletiva das espécies Cr^{3+} e Cr^{6+} , dependendo da variação do pH da solução. Em pH 1, ocorrerá a adsorção apenas de íons Cr^{6+} , enquanto em pH a partir de 4, a adsorção será exclusivamente de Cr^{3+} .

5.4.2 Cinética de adsorção

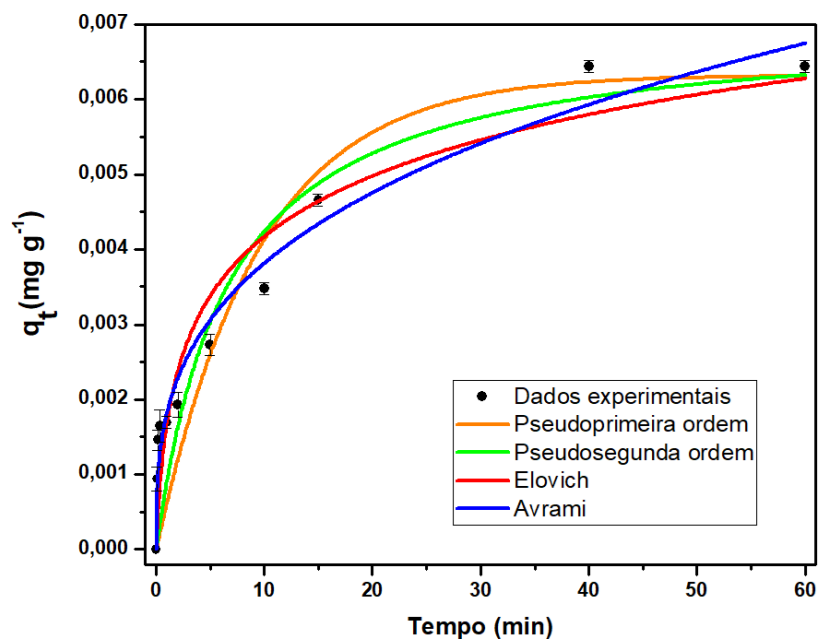
O estudo da cinética foi realizado seguindo os parâmetros experimentais descritos em 4.4.2, para determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} pelo BCF em função do tempo de contato entre o adsorvente e a solução aquosa do metal. A quantidade de Cr^{3+} adsorvido por grama de BCF foi calculada para cada tempo (t) fixado, conforme a Equação 1, o que permite quantificar a eficiência e a velocidade da adsorção (OBRADOVIĆ, 2020). Na Figura 20 os resultados obtidos da remoção do Cr^{3+} de concentração igual 10 mg L^{-1} (pH 5), e tempos de contato (0,08; 0,16; 0,33; 0,50; 0,66; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 40 minutos) são exibidos. O mesmo ensaio foi realizado para o Cr^{6+} em concentração de 10 mg L^{-1} (pH 1) nos tempos de contato (0,08; 0,16; 0,33; 0,50; 0,66; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 minutos). Os resultados da remoção de Cr^{6+} são apresentados na Figura 21. Na Tabela 6 os dados em porcentagem de adsorção relativa (Ads%) para ambos os íons estão disponíveis.

Figura 20 - Influência do tempo de contato sobre a remoção dos íons Cr^{3+} utilizando BCF.



Fonte: Autora, 2024

Figura 21 - Influência do tempo de contato sobre a remoção dos íons Cr^{6+} utilizando BCF.



Fonte: Autora, 2024

Tabela 6 - Resultados em porcentagem de adsorção (Ads%) do estudo do tempo de remoção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} pelo BCF.

Tempo (min)	Ads(%) Cr^{3+}	Tempo (min)	Ads(%) Cr^{6+}
0,08	67	0,08	11
0,16	70	0,16	17
0,33	70	0,33	20
0,66	70	1	23
1	76	2	27
2	76	5	27
5	77	10	32
10	83	20	48
20	89	40	65
30	89	50	65
40	90	60	65

Fonte: Autora, 2024

Pelo gráfico da Figura 20 e com base na Tabela 6, pode-se concluir que o BCF apresentou uma ótima capacidade adsorptiva em todos os tempos estudados. O processo de adsorção atingiu estabilidade após 20 minutos de contato em Cr^{3+} , durante os quais a eficiência de remoção atingiu 89%. A partir do perfil das curvas resultantes, pode-se observar que a adsorção começa rapidamente nos primeiros instantes e permanece constante após o equilíbrio. Isso indica que inicialmente existe uma grande quantidade de sítios de adsorção disponíveis no BCF. À medida que o tempo passa, esses sítios são gradualmente ocupados sucessivamente e o processo de adsorção atinge o equilíbrio. Os resultados da Figura 21 e da Tabela 6 mostram um aumento gradual na taxa de remoção de íons Cr^{6+} pelo BCF ao longo do tempo. A estabilidade foi alcançada após 40 minutos, com remoção de 65%. Esses dados sugerem que um tempo de equilíbrio de aproximadamente 20 minutos para Cr^{3+} e 40 minutos para Cr^{6+} pode ser eficaz na remoção desses íons.

Os dados experimentais dos gráficos de q_t em função de t , foram avaliados pelos modelos matemáticos cinéticos de pseudo-primeira ordem,

pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich, a fim de compreender o desempenho do adsorvente e seus supostos mecanismos de adsorção. O coeficiente de determinação (R^2) e o qui-quadrado (χ^2) (Equação 6) foram usados como critérios para avaliar a adequação dos dados experimentais aos modelos matemáticos. Um modelo cinético possui um bom ajuste quando o valor de R^2 é superior a 0,85 e quanto menor o valor de χ^2 , mais o modelo se adequa, pois menor é a diferença entre os valores experimentais e calculados no modelo (SILVA, 2019; ASSOS et al., 2006). Os resultados dos parâmetros cinéticos de adsorção de Cr^{3+} e Cr^{6+} utilizando BCF foram elucidados nas Tabela 7 e Tabela 8 respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr^{3+} utilizando BCF.

<i>Pseudo primeira ordem</i>				
K_1 (min^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	χ^2	
18,8443	0,00436	0,94641	1,507E ⁻⁷	
<i>Pseudo segunda ordem</i>				
K_2 (min^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	χ^2	h_0 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
8319,88	0,00451	0,97368	7,404E ⁻⁸	0,1692
<i>Avrami</i>				
K_A (min^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	χ^2	n_{AV}
1,84727E ⁻⁹	0,00756	0,99934	2,226E ⁻⁹	0,04634
<i>Elovich</i>				
α_E (min^{-1})	β_E (mg.g^{-1})	R^2	χ^2	
211985,76	5094,8757	0,99892	3,0363E ⁻⁹	

Fonte: Autora, 2024

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr⁶⁺ utilizando BCF.

<i>Pseudo primeira ordem</i>				
K₁ (min⁻¹)	q_e (mg.g⁻¹)	R²	χ²	
0,10593	0,00632	0,85236	7,678E ⁻⁷	
<i>Pseudo segunda ordem</i>				
K₂ (min⁻¹)	q_e (mg.g⁻¹)	R²	χ²	h₀ (mg.g⁻¹.min⁻¹)
21,7598	0,00701	0,87924	6,280E ⁻⁷	1,0969E ⁻³
<i>Avrami</i>				
K_A (min⁻¹)	q_e (mg.g⁻¹)	R²	χ²	n_{AV}
2,4071	0,054	0,97568	1,423E ⁻⁷	0,31809
<i>Elovich</i>				
α_E (min⁻¹)	β_E (mg.g⁻¹)	R²	χ²	
211985,76	5094,8757	0,92529	3,885E ⁻⁷	

Fonte: Autora, 2024

De acordo com os dados das Tabelas 7 e 8 os dados se ajustaram a todos os modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Avrami e-Elovich. Os valores de R² para adsorção do íon Cr³⁺ foram excelentes acima de 0,9 e para o íon Cr⁶⁺ bons ajustes acima de 0,85 foram alcançados. Esses resultados obtidos indicam que esses modelos descrevem adequadamente o comportamento da adsorção ao longo do tempo. Os baixos resultados de X² associado aos modelos cinéticos demonstram que eles são capazes de representar de forma satisfatória a variabilidade nos dados experimentais.

No modelo pseudo-primeira ordem, baseado na capacidade de adsorção do sólido em um sistema sólido/líquido, os dados se ajustaram bem para o íon Cr³⁺ com R² igual a 0,946 e X² baixo. Já para o Cr⁶⁺ não houve boa correlação, demonstrado pelo R² igual ao valor 0,852 estipulado. Obteve-se também o maior X² quando comparado aos outros modelos. Os dados se ajustaram melhor ao modelo pseudo-segunda ordem para explicar o processo de adsorção. Os valores de R² obtidos foram 0,97 para o Cr³⁺ e 0,86 para Cr⁶⁺, e ambos apresentaram baixos valores X². A taxa inicial de adsorção (h₀) do íon Cr³⁺ foi de 0,1692 mg.g⁻¹, superior à h₀ para o Cr⁶⁺ que resultou em 1,0969E⁻³ mg.g⁻¹. Esse

resultado corrobora com os dados obtidos, uma vez que o BCF forneceu uma adsorção quase imediata de íons Cr^{3+} em solução. Devido ao melhor ajuste aos dados nesse modelo em comparação ao pseudo-primeira ordem, pode-se dizer que o mecanismo de adsorção é baseado principalmente em interações químicas e não físicas (NASCIMENTO et al., 2014; SARI et al., 2017).

A cinética de adsorção no modelo de Avrami foi determinada considerando possíveis variações no mecanismo de adsorção em um mesmo sistema sólido/líquido. Os resultados experimentais foram melhor ajustados a esse modelo matemático para descrever o processo de adsorção de Cr^{3+} e Cr^{6+} no BCF, comprovando o perfil multietapas do processo. O R^2 foi igual 0,999 para Cr^{3+} e 0,975 para Cr^{6+} . Além disso, os menores valores de X^2 foram obtidos para ambos nesse modelo matemático. O modelo de Avrami tem sido aplicado com sucesso para descrever diversos processos cinéticos (SUN e WANG, 2010), tem-se o expoente de Avrami (n_{AV}) que indica o número fracionário associado à mudança potencial no mecanismo de adsorção (VARGAS et al., 2011). Os expoentes n_{AV} encontrados foram superiores a zero, indicando a presença de ordens múltiplas nos processos de adsorção. Isso confirma que o mecanismo de adsorção não se limita a uma única ordem cinética, o que sugere maior complexidade. O processo pode variar de acordo com a concentração inicial do metal e o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato (OLIVEIRA et al., 2010).

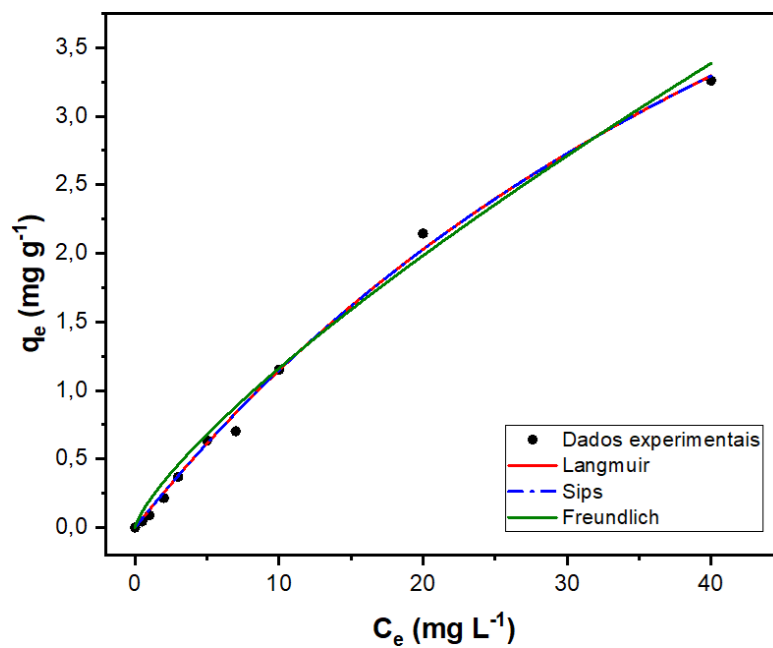
A cinética de Elovich é útil para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas e para avaliar a possibilidade de existência de quimissorção (DEBRASSI et al., 2011). Com os dados da Tabela 3 e 4, verifica-se um ótimo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Elovich para explicar o processo de adsorção. Valores de R^2 de 0,998 para Cr^{3+} e 0,925 para Cr^{6+} foram alcançados com baixos valores X^2 associados. A boa representação deste modelo demonstra a heterogeneidade da superfície do BCF e valida a quimissorção como etapa predominante na cinética de adsorção (CARDOSO, 2010).

Deste modo, pode-se concluir que a etapa determinante da velocidade de adsorção é baseada principalmente no modelo cinético de Avrami, onde os dados tiveram melhor adequação conforme os parâmetros avaliados. No entanto, os dados se ajustaram em todos os modelos cinéticos demonstrando a complexidade da superfície sólida do BCF e das suas interações com as moléculas adsorvidas, o que dificulta uma compreensão precisa do mecanismo de adsorção (SMITH et al., 2007).

5.4.3 Efeito das isotermas de adsorção

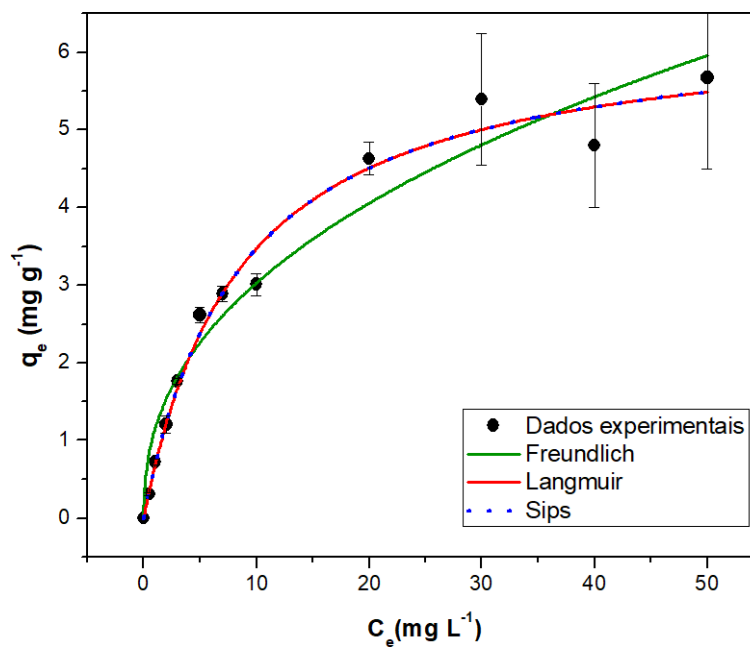
O efeito da concentração de cromo na adsorção pelo BCF foi investigado utilizando modelos matemáticos que correlacionam as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio. As concentrações avaliadas para Cr^{3+} (pH 5) e Cr^{6+} (pH 1) foram de (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10; 20; 30; 40; 50 mg L^{-1}), nos tempos de 20 minutos para Cr^{3+} e 40 minutos para Cr^{6+} . A concentração de saturação não foi alcançada para que não houvesse formação de precipitados ou conversões das espécies. As curvas obtidas a partir dos valores experimentais de capacidade de adsorção, ajustadas aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips, estão apresentadas nas Figuras 22 e 23. Na Tabela 9 os dados em porcentagem de adsorção relativa (Ads%) para ambos os íons estão disponíveis.

Figura 22 - Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{3+} .



Fonte: Autora, 2024

Figura 23 - Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{6+} .



Fonte: Autora, 2024.

Tabela 9 - Resultados percentuais de adsorção (Ads%) em função da concentração de íons Cr³⁺ e Cr⁶⁺ pelo BCF.

Concentrações (mg L⁻¹)	Ads(%) Cr³⁺	Ads(%) Cr⁶⁺
0,5	61	98
1,0	61	90
2,0	77	80
3,0	87	74
5,0	96	64
7,0	74	57
10	90	43
20	74	37
30	67	34
40	32	24
50	23	23

Fonte: Autora, 2024

Os resultados expressos na Tabela 9, acerca da porcentagem de adsorção em função da concentração do íon Cr³⁺ mostram taxas de remoção consideráveis, que aumentaram de 0,5 até 5,0 mg L⁻¹, atingindo uma adsorção máxima de 96%. De 7,0 a 30 mg L⁻¹, o percentual de remoção variou, mas seguiu uma tendência decrescente. Em concentrações mais elevadas, de 40 e 50 mg L⁻¹, observou-se uma queda expressiva na taxa de remoção. Essa diminuição na eficiência de remoção em concentrações mais altas sugere a saturação dos sítios de adsorção do BCF a partir dessas concentrações. Para o Cr⁶⁺, os melhores resultados de adsorção foram obtidos com soluções mais diluídas, alcançando uma remoção máxima de aproximadamente 98% em 0,5 mg L⁻¹. A diminuição na eficiência de remoção com o aumento da concentração aponta que a área superficial e/ou a quantidade de sítios ativos foram insuficientes, indicando a saturação do BCF a partir de aproximadamente 30 mg L⁻¹. Portanto, em concentrações mais elevadas é necessário adicionar mais BCF.

Os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS, aplicados aos dados experimentais, estão expressos nas Tabela 10 para Cr³⁺ e na Tabela

11 para Cr^{6+} . Com base nesses parâmetros específicos detalhados no item 2.5.2, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2) e o qui-quadrado (χ^2), e com os resultados mostrados nas Figuras 22 e 23, é possível analisar qual dos três modelos se ajusta melhor à adsorção de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} no BCF.

Tabela 10 - Parâmetros de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{3+} .

<i>Langmuir</i>				
$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (mg g^{-1})	R_L	R^2	χ^2
6,41927	0,11784	0,2695	0,98365	0,07254
<i>Freundlich</i>				
K_F (L g^{-1})	n_F	$1/n$	R^2	χ^2
1,15025	2,37835	0,42045	0,95604	0,19502
<i>Sips</i>				
$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_s (L mg^{-1})	$1/n_s$	R^2	χ^2
6,41949	0,32934	0,35778	0,98365	0,0806

Fonte: Autora, 2024.

Os resultados experimentais de adsorção de Cr^{3+} e Cr^{6+} apresentaram uma excelente adequação aos três modelos, sugerindo que cada modelo matemático explica de forma eficiente diferentes particularidades do processo de adsorção para ambos os íons. Na Tabela 10 para o íon Cr^{3+} , os maiores valores de R^2 foram encontrados para Langmuir e SIPS, resultando em valores iguais de 0,98. Os dois modelos de isoterma apresentaram baixos valores de χ^2 , contudo, um menor valor foi calculado para Langmuir, o que indica que os dados se ajustaram um pouco melhor nesse modelo. Esses resultados mostram que os dois modelos de Langmuir e SIPS, são mais adequados para descrever o processo de adsorção de Cr^{3+} . A isoterma de Langmuir teve R_L igual a 0,269, entre 0 e 1, caracterizando uma adsorção favorável entre o íon Cr^{3+} e o BCF. O modelo de isoterma de Langmuir considera que a adsorção no sistema ocorreu de maneira uniforme, com uma monocamada de adsorvato se formando na superfície do BCF (WANG et al., 2023). A isoterma de SIPS é a forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich, que prevê a adsorção em sistemas heterogêneos, descrevendo superfícies com diferentes sítios de adsorção e

apresentando um limite finito em altas concentrações (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). O parâmetro de heterogeneidade adimensional n_s da isoterma de Sips diz que em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma se comporta como de Freundlich ($n_s < 1$), enquanto em altas concentrações, prevê uma capacidade de adsorção monocamada característica de Langmuir ($n_s \geq 1$) (GIRISH, 2017). O fator $1/n_s$ de 0,357 sugere uma heterogeneidade na superfície do BCF, com adsorção ocorrendo em múltiplas camadas, em diversos sítios de adsorção e com variações na energia de adsorção.

Tabela 11 - Parâmetros de Langmuir, Freundlich e Sips para Cr^{6+} .

<i>Langmuir</i>				
$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (mg g^{-1})	R_L	R^2	χ^2
8,75621	0,01508	0,6179	0,9964	0,01508
<i>Freundlich</i>				
K_F (L g^{-1})	n_F	$1/n$	R^2	χ^2
0,19695	1,29692	0,77105	0,99781	0,00193
<i>Sips</i>				
$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_s (L mg^{-1})	$1/n_s$	R^2	χ^2
8,75541	0,05855	0,25767	0,9964	0,0526

Fonte: Autora, 2024

De acordo com a Tabela 11, os dados de adsorção do Cr^{6+} resultaram em excelentes ajustes aos três modelos avaliados, com R^2 maiores que 0,99 e χ^2 baixos. Isso confirma que os três modelos são importantes para entender e descrever as características do processo de adsorção nesse sistema. O modelo de Freundlich se destacou devido ao seu valor de R^2 de 0,997 e menor χ^2 , mostrando maior proximidade entre q_e experimental e calculado. O parâmetro K_f indica uma capacidade máxima de adsorção de 0,196 L g^{-1} em baixas concentrações, enquanto o valor de n_F igual a 0,77 sugere que a interação entre o adsorvente e adsorvato é favorável. Esses parâmetros indicam que o BCF possui uma superfície heterogênea com diferentes tipos de sítios de adsorção com energias distintas. Portanto, o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas, sugerindo maior adsorção física que diminui logarithmicamente à

medida que a superfície é coberta pelo adsorvato (CHEN et al., 2022), conforme a tendência observada na Tabela 9.

A capacidade máxima de adsorção expressa por ($q_{m\acute{a}x}$) é um parâmetro essencial nos modelos de isoterma, pois indica a eficiência do adsorvente. Neste trabalho, os valores de $q_{m\acute{a}x}$ encontrados foram de 6,41 para Cr^{3+} e 8,75 para Cr^{6+} . Como a concentração de saturação não foi atingida nas análises, não foi possível determinar o ponto em que a superfície do BCF está completamente ocupada pelos íons. Portanto, a real capacidade máxima de remoção do adsorvente não foi alcançada. Embora o BCF tenha demonstrado uma boa capacidade de remoção desses íons, provavelmente esse valor seja maior, devido as altas taxas de remoção obtidas nos outros ensaios de adsorção. A Tabela 12 apresenta outros valores de $q_{m\acute{a}x}$ reportados na literatura para adsorção de íons cromo utilizando biochars de diferentes origens. Considerando as condições experimentais e que não há trabalhos aplicando BCF para extração seletiva de íons cromo em DPX. O aproveitamento das cascas de café como adsorvente, a simplicidade do processo de produção do BCF e o fato de não haver nenhum tratamento químico, o uso deste material na remoção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} se mostra viável, mesmo apresentando alguns $q_{m\acute{a}x}$ inferiores aos reportados na literatura.

Tabela 12 - Comparação da capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) de íons cromo em solução utilizando bichars de diferentes biomassas como adsorventes.

Analito	Adsorvente	$q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	Referência
Íons Cr^{3+}	Biochar de esterco suíno	pH 5 = 16,9 pH 4 = 18,7	WNETRZAKA et al., 2013.
Íons Cr^{3+}	Biochar de polpa de cana de açúcar e in natura	3,43 15,85	YANG et al. 2013.
Íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+}	Biochar de casca do fruto da munguba <i>Pachira aquatica Aubl</i>	Pb^{2+} = 4,68 Cu^{2+} = 5,58 Cr^{3+} = 4,43	DEUS JUNIOR, 2020.
Íons Cr^{6+}	Biochar de casca de café normal (BN) e modificado com FeCl_3 (BM)	BN = 24,94 BM = 44,19	HERRERA, S. G. 2021
Íons Cr^{3+} e Cr^{6+}	Biochar de casca de café	Cr^{3+} = 6,41 Cr^{6+} = 8,75	Este trabalho

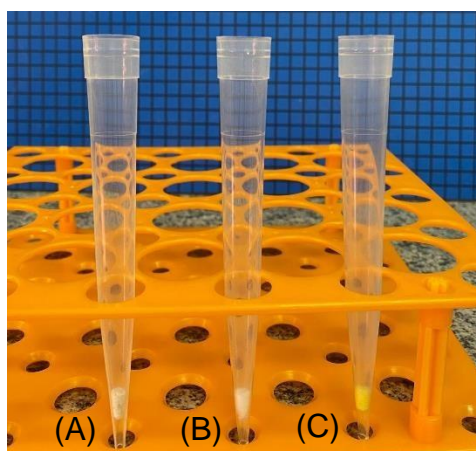
Fonte: Autora, 2024.

5.5 ENSAIOS POR DPX

5.5.1 Adsorção com diferentes filtros

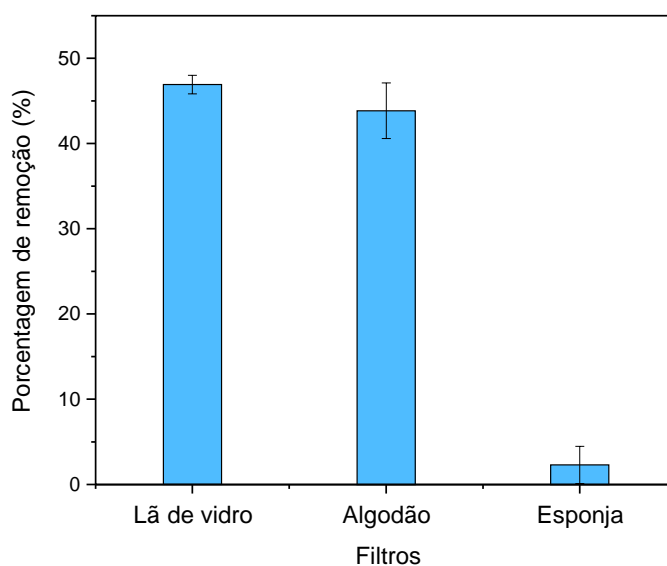
Para avaliar os parâmetros da extração por DPX, foram realizados testes de adsorção de íons Cr^{3+} em diferentes tipos de filtro conforme descrito no item 4.5.4, a fim de eliminar possíveis interferências no processo de adsorção. Os testes foram feitos adicionando lã de vidro, algodão e esponja na ponta da ponteira, conforme ilustrado na Figura 24. Em seguida a solução foi aspirada em três ciclos.

Figura 24 - Filtros avaliados na adsorção em DPX. (A) Algodão; (B) Lã de vidro; (C) Esponja.



Fonte: Autora, 2024.

Figura 25 - Porcentagem de remoção de íons Cr^{3+} em DPX com diferentes filtros.



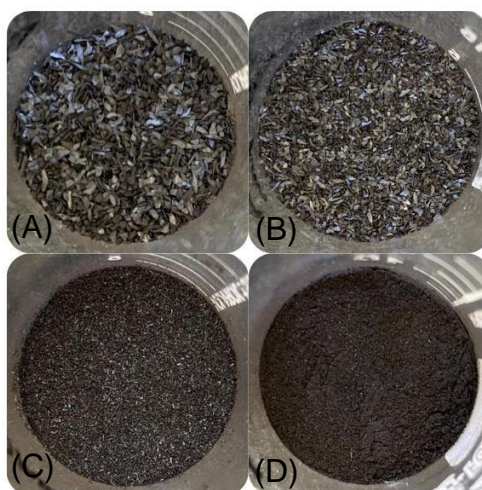
Fonte: Autora, 2024.

Os resultados desses testes são apresentados na Figura 25. Observa-se que, no teste de adsorção direto em solução, sem material adsorvente, houve uma alta remoção de íons Cr^{3+} pela lã vidro e pelo algodão. Contudo, a esponja não apresentou remoção significativa. Portanto, constatou-se que o algodão e a lã de vidro retêm íons Cr^{3+} , ao contrário da esponja. Por essa razão, a esponja foi selecionada como filtro para os próximos experimentos em DPX.

5.6.2 Determinação da granulometria do BCF

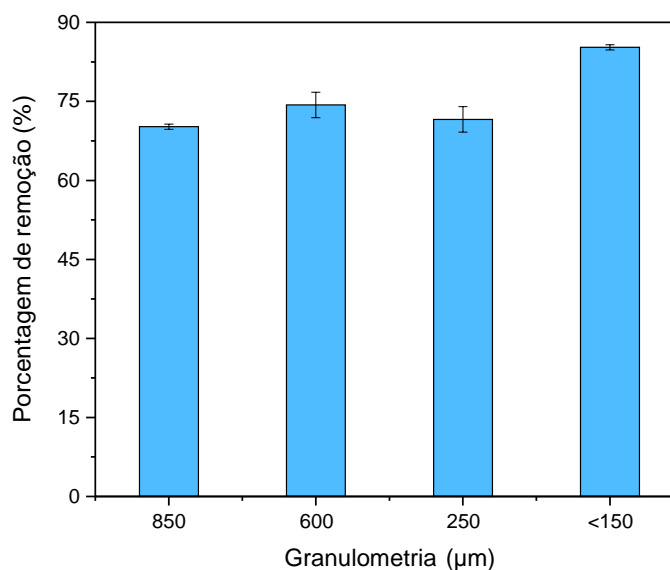
A granulometria, ou distribuição do tamanho das partículas, é um fator crucial na adsorção por DPX, pois influencia diretamente na superfície de contato entre o solvente e o analito. Partículas menores oferecem maior área de superfície, aumentando a eficiência e a velocidade da adsorção, já que a solução pode penetrar e interagir mais rapidamente com o adsorvente. Uma granulometria uniforme garante resultados consistentes e reprodutíveis, enquanto variações no tamanho das partículas podem levar a inconsistências (VIERA, 2023; NASCIMENTO et al., 2014). Em sistemas de adsorção por DPX, partículas muito grandes ou muito pequenas podem causar entupimentos na ponteira ou problemas de fluxo. Conseqüentemente, avaliar a granulometria evita esses problemas operacionais, otimizando o processo e melhorando a precisão das análises. A Figura 26 ilustra as diferentes granulometrias utilizadas nos ensaios descritos no item 4.5.2. Os resultados do efeito da variação do diâmetro de partícula em 20 mg de BCF no processo de adsorção estão apresentados na Figura 27.

Figura 26 - Produção de BCF em diferentes granulometrias: (A) BCF 850 μm ; (B) BCF 600 μm ; (C) BCF 250 μm ; (D) BCF <150 μm .



Fonte: Autora, 2024.

Figura 27 - Porcentagem de remoção de íons Cr^{3+} em DPX utilizando diferentes granulometrias de BCF.



Fonte: Autora, 2024.

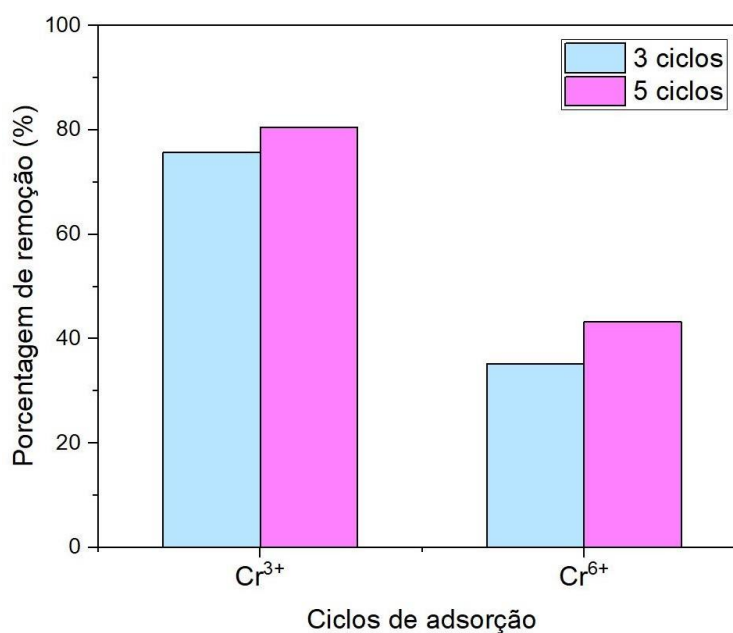
Com base nos resultados expressos na Figura 25, houve adsorção de íons Cr^{3+} em altas porcentagens em todas as granulometrias de BCF avaliadas. Observa-se um leve aumento na porcentagem de adsorção à medida que o diâmetro da partícula diminui, com maior porcentagem na faixa de 85% para o BCF a partir da casca triturada com granulometria média inferior a $150 \mu\text{m}$. Para os outros diâmetros estudados, nota-se que não houve diferença significativa entre os resultados, com taxas de adsorção praticamente constantes em torno de 70%. Como um menor diâmetro de partícula está relacionado a uma maior superfície de contato do adsorvente, resultados mais eficientes eram esperados na menor granulometria testada, conforme os dados experimentais dos testes em batelada. A leveza do BCF também não foi um problema na adsorção por DPX, pois a aspiração de ar promoveu uma excelente dispersão do adsorvente. Assim, o BCF com granulometria média inferior a $150 \mu\text{m}$ foi selecionado para dar sequência nos testes de adsorção em DPX.

5.5.3 Estudo de adsorção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+}

A adsorção por meio da DPX é uma técnica eficiente e vantajosa para o preparo de amostras, que é uma parte integrante e crucial em processos

analíticos. A DPX permite uma rápida adsorção de íons em solução, utilizando volumes reduzidos de amostra e solvente, o que torna o processo mais ágil e ecológico. A técnica baseada na mistura dinâmica entre a amostra e o adsorvente, permite a extração seletiva dos compostos desejados enquanto minimiza a coextração de interferentes. Isso resulta em uma maior sensibilidade, seletividade e precisão nas análises, tornando-a uma ferramenta valiosa para análises complexas (SAUNDERS et al, 2009; LEMOS; QUEIROZ, 2015). Os resultados do estudo de adsorção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} com 20 mg de BCF em DPX realizados estão expostos na Figura 28.

Figura 28 - Porcentagem de remoção seletiva de íons Cr^{3+} (pH 5) e Cr^{6+} (pH 1) após 3 e 5 ciclos de adsorção.



Fonte: Autora, 2024.

Os resultados da Figura 28 confirmam a eficácia do procedimento analítico em DPX para adsorção de íons cromo. A adsorção de íons Cr^{3+} em três ciclos alcançou um ótimo percentual de adsorção relativa de aproximadamente 76%, aumentando para cerca de 80% em 5 ciclos. Para os íons Cr^{6+} , as adsorções relativas foram de aproximadamente 35% em três ciclos e 45% em cinco ciclos. Nota-se que três ciclos foram suficientes para alcançar bons valores

de adsorção em soluções com pH ideal corrigido. Contudo, as adsorções em 5 ciclos se mostraram mais eficientes.

5.5.4 Ensaio de eluição

As adsorções relativas dos íons Cr^{3+} (pH = 4) e Cr^{6+} (pH = 1) a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, nesse teste foram de aproximadamente 75% para Cr^{3+} e de 68% para Cr^{6+} , em todas as triplicatas realizadas para avaliação dos diferentes eluentes. Os resultados dos testes de eluição para esses íons estão apresentados na Tabela 13, em forma de sinais de absorvâncias medidos no FAAS após o processo de eluição e suas respectivas concentrações de acordo com a curva de calibração.

Tabela 13 - Sinais de absorvância dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} após eluição (3 ciclos) e suas concentrações calculadas pela curva de calibração em ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$); Coeficiente de determinação ($R^2 = 0,996$) para Cr^{3+} e ($R^2 = 0,995$) para Cr^{6+} ; (Soluções controle $\text{Cr}^{3+} = 0,016 /$ Controle $\text{Cr}^{6+} = 0,019$).

Eluente (mol L^{-1}) 1 mL	Sinal Cr^{3+}	Sinal Cr^{6+}	Concentração Cr^{3+} (mg L^{-1})	Concentração Cr^{6+} (mg L^{-1})
HCl	0,1	0,002	0,103	0,232
	0,5	0,003	0,154	0,232
	1,0	0,003	0,154	0,232
HNO_3	0,1	0,004	0,206	0,279
	0,5	0,006	0,309	0,279
	1,0	0,004	0,206	0,325
NaOH	0,1	0,002	0,103	0,232
	0,5	0,003	0,154	0,186
	1,0	0,004	0,206	0,186

Fonte: Autora, 2024.

As concentrações resultantes das eluições mostradas na Tabela 13, foram calculadas com base nos coeficientes dados pela curva de calibração do equipamento. No dia das leituras, o equipamento FAAS registrou um sinal inferior ao ideal para seu funcionamento (baixa frequência de sinal), condição que

compromete a precisão das medições. Apesar disso, os coeficientes de determinação ($R^2 = 0,99$) foram satisfatórios. Na curva de calibração do FAAS, a absorvância para o íon Cr^{3+} ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi de 0,018, enquanto para o íon Cr^{6+} ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi de 0,022. Entretanto, ao analisar os sinais de eluição na Tabela 13, observa-se que eles foram significativamente menores do que os sinais das soluções controle contendo ambos os íons de cromo e menores que as absorvâncias registradas nessa concentração na curva. Essa discrepância sugere que o cromo adsorvido não foi eficientemente recuperado pelas soluções testadas como eluentes. Além disso, a baixa concentração pode ter prejudicado a medição pelo equipamento. Nos testes realizados, aspirou-se 3 mL de solução pelas ponteiros contendo o BCF e, em seguida, 1 mL de eluente, as duas etapas em três ciclos. Esperava-se, portanto, uma concentração maior de cromo na solução eluída, o que não foi observado nos cálculos. Enquanto as curvas indicavam concentrações resultantes de $0,956 \text{ mg L}^{-1}$ para o íon Cr^{3+} e $1,011 \text{ mg L}^{-1}$ para o íon Cr^{6+} , as concentrações calculadas para todos os eluentes foram consideravelmente menores. Conclui-se que a dessorção dos íons de cromo foi ineficaz, limitando a aplicação da DPX como método analítico. No entanto, considerando a notável capacidade adsorvente do sistema, sua aplicação pode conferir uma ferramenta rápida e eficiente para análises preliminares de ambientes contaminados com cromo. A ineficiência da etapa de eluição pode estar relacionada a diversos fatores. Primeiramente, o BCF pode ter interações químicas muito fortes, formando complexos estáveis com os íons Cr^{3+} e Cr^{6+} , tornando-os difíceis de serem removidos por ácidos ou bases. A estrutura porosa do BCF, sua área superficial e os grupos funcionais presentes podem aprisionar os íons de cromo, dificultando a dessorção. A eficiência da dessorção também é influenciada pelo pH e pelas condições específicas do meio. Para encontrar condições ideais para dessorção, modificar a superfície do BCF é uma alternativa para reduzir a força das interações com os íons de cromo ou utilizar agentes complexantes que possam formar complexos solúveis com íons de cromo, facilitando a dessorção.

6 CONCLUSÃO

Com base no objetivo do trabalho, pode-se confirmar o potencial do biochar de casca de café (BCF) como adsorvente seletivo de íons Cr^{3+} (pH 5) e Cr^{6+} (pH 1). A caracterização estrutural obtida por IV permitiu a elucidação de grupos funcionais típicos de biomassa lignocelulósica, que sugere que a interação entre íons de cromo e a superfície adsorvente pode acontecer. A morfologia do biochar obtido a 300°C apresentou matriz heterogênea que facilita o processo de adsorção. O biochar apresentou altos níveis característicos de carbono e oxigênio em sua composição química. O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do BCF foi igual a 8,6.

Nos testes de adsorção em batelada variando o pH, o BCF apresentou ótima capacidade de remoção para Cr^{3+} (pH 4 a 7) de aproximadamente 100% e Cr^{6+} (pH 1) de 70%. O estudo da cinética demonstrou que os dados experimentais de ambos os íons se adequaram melhor ao modelo de Avrami. Isso implica que o processo de adsorção é complexo e pode envolver múltiplos mecanismos, incluindo tanto adsorção física quanto química.

A determinação dos modelos de isotermas de adsorção revelou que os dados do íon Cr^{3+} se ajustaram melhor para Langmuir e Sips. Esse resultado indica que a adsorção pode ocorrer inicialmente em monocamada e, posteriormente, em multicamada. Para os íons Cr^{6+} , os dados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, conferindo que o processo de adsorção acontece em superfície heterogênea e que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de adsorvato, não se limitando a uma monocamada.

Nos testes de adsorção por DPX obteve-se remoção de 80% para íons Cr^{3+} e de 45% para íons Cr^{6+} , e os eluentes avaliados não foram aplicáveis. Os resultados obtidos conferem uma alta capacidade de adsorção do BCF, capaz de adsorver íons Cr^{3+} e Cr^{6+} através de vários mecanismos. Os testes em DPX mostraram que o método nessas condições é ineficiente para a etapa de dessorção. Contudo, são promissores para utilização do BCF como adsorvente nesse dispositivo minutorizado, permitindo uma determinação seletiva e sensível de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} em soluções aquosas, ajustando o pH do meio.

A aplicação direta do BCF é economicamente viável e ecologicamente correta para o tratamento de águas residuais. Além disso, permite uma gestão adequada dos resíduos da casca de café, que são produzidos em grande escala. Isso minimiza os impactos ambientais e contribui tanto para o desenvolvimento agrícola quanto para o ambiental.

7 REFERÊNCIAS

AHMAD, M; LEE SS; DOU X; MOHAN D; SUNG JK; YANG JE. Efeitos da temperatura de pirólise nas propriedades do biocarvão derivado da palha de soja e da casca de amendoim e na adsorção de TCE em água. **Bioresour Technol** 2012;118:536–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042> .

AHMED, M; ZHOU, J. L; NGO, H. H; GUO, W. JOHIR, H. A; BELHAJ, D. “Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment”. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 306–312, 2017.

ALEMU, A. et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: A potential low cost wastewater treatment system. **Heliyon**, v. 4, n. 7, p. e00682, jul. 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**, v. 393, p. 122383, 5 jul. 2020.

ALVES, V. N. (2013). *Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera como bioadsorvente*. Uberlândia

AMBAYE, T. G., VACCARI, M., VAN HULLEBUSCH, E. D., AMRANE, A., & RTIMI, S. J. I. J. O. E. S. (2021). Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 18(10), 3273-3294.

ANA. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Atlas Esgoios**. <Disponível em: <https://www.ana.gov.br/atlasesgotos/>>. Acesso em 08/08/2024.

ANASTOPOULOS, L. KARAMESSOUT, M. MITROPOULOS, C. A. KYZAS, J. “A review for coffee adsorbents”. **Journal of Molecular Liquids**. v. 229, p. 555-565. 2017.

ANDERSON, RA, Roussel, AM, HINNINGER-FAVIER, I., 2010. A exposição ao histidinato de cromo III modula a expressão gênica em queratinócitos humanos HaCaT expostos ao estresse oxidativo. **Biol. Rastrear Elem. Res.** 137 (1), 23–39. <https://doi.org/10.1007/s12011-009-8557-9>.

ANDRADE, JRD (2016). Remoção de cromo trivalente e hexavalente empregando partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo.

ANTUNES, E. C. E. DA S. et al. Remoção de corante textil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, v. 3, p. 81–97, 23 set. 2018. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>

ASSOS, C. G. RIBASKI, FERNANDA S. SIMON, M. SANTOS, A. dos; VAGHETTI, CESÁR, J. C.P.; BENVENUTTI, E. V. LIMA, CLÁUDIO, L.. Use of

statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10- amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 302, n. 2, p. 396-407, 2006.

ATSDR, 2019. Agency for Toxic Substances and Disease Registration. ATSDR 2019. Subject Priority List. <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>. (Acessado em 13 de novembro de 2023).

BARLETTA, M. LIMA, A. R. A. COSTA, M. F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1199–1218, 15 fev. 2019.

BELAY, A. A. Impacts of Chromium from Tannery Effluent and Evaluation of Alternative Treatment Options. **Journal of Environmental Protection**, v. 01, n. 01, p. 53–58, 2010.

BONOMO, R. F. SANTOS, C. T. CHAVES, M. A. FONTAN, R. D C. I. BONOMO, P. Cinética e modelagem da secagem de carambola (Averrhoa carambola L.) em secador de bandeja. **Acta Scientiarum. Technology**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 309-3013, 2010.

BORDIN, D. C. M.; ALVES, M. N. R.; CAMPOS, E. G.; MARTINIS, B. S. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. **Journal of Separation Science**. 2016, 39, 1168–1172. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500932>

BRASIL É O MAIOR PRODUTOR MUNDIAL E O SEGUNDO MAIOR CONSUMIDOR DE CAFÉ. Assuntos Notícias. Publicado em 14/04/2023. Disponível em: link. Acesso em: 09 jul. 2024.

BRASIL. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em < http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

BRIDSON, D.M.; VERDCOURT, B. Flora of tropical East Africa: Rubiaceae. (Part 2). Cape Town: Iziko Museums of Cape Town, p.415-747, 1988.

BRUNAUER, S. Physical Adsorption. In: BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. London: Princeton University Press, 1943. v. 1. 551 p.

BUENO, B. Y. M. (2003). *Aspectos Cinéticos da Remoção de Cromo (III) por Flotação de Precipitados* (Doctoral dissertation, PUC-Rio).

CARDOSO, N. F. Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente. [s. l.], p. 42, 2010.

CEROFOLINI, G. Ab Fine Problems in Physical Chemistry and the Analysis of Adsorption/Desorption Kinetics. In: TÓTH, József (Ed.). **Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis**. New York: Marcel Dekker, 2002. cap. 8, p.509-536.

CHAUDRY, M.A. et al. Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. **Waste Management**, v. 17, n. 4, p. 211-218, 1997.

CHEN, X. HOSSAIN, MD F. DUAN, C. LU, J. TSANG, Y F; ISLAM, Md. ZHOU, Y. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135545, 2022.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

CLEMENTE, J. S. et al. Initial biochar properties related to the removal of As, Se, Pb, Cd, Cu, Ni, and Zn from an acidic suspension. **Chemosphere**, v. 170, p. 216–224, 1 mar. 2017

CLIFFORD, M.N.; RAMIREZ-MARTINEZ, J.R. Tannins in wet-processed coffee beans and coffee pulp **Food Chemistry**, v.40, p. 191–200, 1991.

COLOMBO, A. *Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.

COMBER, S., GARDNER, M., 2003. Especificação redox de cromo em águas naturais. *J. Meio Ambiente Monito* 5 (3), 410–413. <https://doi.org/10.1039/b302827e>.

CONAMA BRASIL Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Data da legislação: 17/03/2005 – Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>

DE BARROS, M. A. S. D. (2001). O elemento Cromo e suas características. *Litosfera*, 2, 4.

DE FREITAS, Fernanda Beatriz Aires; DE FREITAS CÂMARA, Myrelle Yasmine; FREIRE, Martins Daniel Freitas. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610- 618, 2015.

DE ZOUZA, N. A. *Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico*. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

DEBORD, J. et al. Yesterday, Today, and Tomorrow. Evolution of a Sleeping Beauty: The Freundlich Isotherm. **Langmuir**, v. 39, n. 8, p. 3062–3071, 16 fev. 2023.

DEBRASSI, A., LARGURA, M. C. T., & RODRIGUES, C. A. (2011). Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química nova*, 34, 764-770.

DEUS JUNIOR, J. O. D. (2020). *Desenvolvimento de bioadsorventes a partir da casca da munguba para adsorção de metais* (Bachelor's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte).

DING, W. et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68–74, jun. 2014.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics (With Cd Containing Computer Matlab Programs)**. [s.l.] World Scientific, 1998.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Dissertação (Mestrado em controle de qualidade) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DONG, CD, CHEN, CW e CHEN, CF (2013) Distribuição e status de contaminação do cromo em sedimentos superficiais do norte do porto de Kaohsiung, Taiwan. **Jornal de Ciências Ambientais**, 25(7), 1450-1457.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma 102 revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

DURÁN-VALLE, Carlos J. Técnicas empregadas na caracterização físico-química de carvões ativadas. **Precursores lignocelulósicos utilizados na síntese de carvões ativados - Técnicas de caracterização e aplicações no tratamento de águas residuais**, p. 37-55, 2012.

DYOYNENKO, O., LO, SL, CHEN, YJ, CHEN, GW, TSAI, HM, WANG, YL e WANG, JK (2021). Análise de especiação de Cr (VI) e Cr (III) em água com espectroscopia Raman de superfície aprimorada. **ACS ômega**, 6 (3), 2052-2059..

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistemas de Produção, 2 - 2ª ed. Versão Eletrônica, 2006. Disponível em: Acesso em: nov. 2023.

FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, p. 849-854, 2004.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.*, 2006, 18(1), 23-36.

FEI, Y.; HU, Y. H. Design, synthesis, and performance of adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022.

FROIS, S. R.; GRASSI, M. T.; FERNANDES, T. C.; BARRETO, R. A. S.; ABATE, G. “Pré-concentração de Cr(III) e Análise de Epesciação de Cromo empregando Montmorilanita Saturada com Íons potássio”. *Química Nova*, 34, 452-467, 2011.

FU, P.; YI, W.; BAI, X.; LI, Z.; HU, S.; XIANG, J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*, **Essex**, v. 102, p. 8211-8219, 2011.

GAN, C., LIU, Y., TAN, X., WANG, S., ZENG, G., ZHENG, B., ... & LIU, W. (2015). Effect of porous zinc–biochar nanocomposites on Cr (VI) adsorption from aqueous solution. *Rsc Advances*, 5(44), 35107-35115.

GEORGE, S.E.; RAMALAKSHMI, K.; MOHAN RAO, .LJ. A perception on health benefits of coffee. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.48, p. 464–486, 2008.

GIRISH, C. R. Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. *Int. J. Civ. Eng. Technol*, v. 8, n. 10, p. 80-86, 2017.

GOUVEA, B.M.; TORRES, C.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; OLIVEIRA, E.S. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnol Letters**, v. 31, p.1315–1319, 2009.

GUAN H, BREWER W E, MORGAN S L. New approach to multiresidue pesticide determination in foods with high fat content using disposable pipette extraction (DPX) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Journal of agricultural and food chemistry**. 2009; 57(22): 10531-8. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19877640>.

GUIMARÃES, T. et al. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: characterization and application in Fe(II) removal in aqueous systems. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 3310–3322, 2020.

HAGEMANN, N. et al. Effect of biochar amendment on compost organic matter composition following aerobic composting of manure. **Science of The Total Environment**, v. 613–614, p. 20–29, fev. 2018.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, vol. 34, no. 5, p. 451–465, Jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

HO, YS, & McKay, G. (1999). Modelo de pseudo-segunda ordem para processos de sorção. **Process biochemistry**, 34 (5), 451-465.

HU, Y. et al. Thermal Transformation of Carbon and Oxygen-Containing Organic Compounds in Sewage Sludge During Pyrolysis Treatment. **Energies**, v. 12, n. 12, p. 2258, 13 jun. 2019.

IMRAM, M., KHAN, Z. U. H., IQBAL, M. M., IQBAL, J., SHAH, N. S., MUNAWAR, S., ... & RIZWANI, M. (2020). Effect of biochar modified with magnetite nanoparticles and HNO₃ for efficient removal of Cr (VI) from contaminated water: a batch and column scale study. ***Environmental Pollution***, 261, 114231.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. ***Journal of hazardous materials***, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018

ISLAM, MD. A.; ANGOVE, M. J.; MORTON, D. W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism. ***Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management***, v. 12, p. 100267, dez. 2019.

JANISSEN, B.; HUYNH, T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. ***Resources, Conservation and Recycling***. Volume 128, January 2018, Pages 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.001>

JEMUTAI-KIMOSOP, S. et al. Synthesis of mesoporous akaganeite functionalized maize cob biochar for adsorptive abatement of carbamazepine: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. ***Cleaner Materials***, v. 5, p. 100104, set. 2022.

KALAM, S., ABU-KHAMSIN, AS. KAMAL, MS, & PATIL, S. (2021). Isotermas de adsorção de surfactante: uma revisão. ***ACS ômega***, 6 (48), 32342-32348.

KIM, W.-K. et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. ***Bioresource Technology***, v. 138, p. 266–270, jun. 2013.

KOTAŚ, J. STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. ***Environmental Pollution***, v. 107, n. 3, p. 263–283, mar. 2000.

KUMAR, S. et al. Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches - A review. ***Environmental Research***, v. 179, p. 108792, 1 dez. 2019.

L. LUO, C. XU, Z. CHEN, S. ZHANG. Properties of biomass-derived biochars: combined effects of operating conditions and biomass types. ***Bioresour Technol***, 192 (2015), pp. 83–89.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. ***Handlingar***, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEE, J. 1996 Química Inorgânica não tão Concisa, Universidade de ***Tecnologia Loughborough***, Trad 4 a Edição por Maar, J. H. Ed. Edgard Blücher LTDA.

LEHMANN, J., RILLIG, M.C., THIES, J., MASIELLO, C.A., HOCKADAY, W.C., CROWLEY, D., 2011. Biochar effects on soil biota – a review. **Soil Biol. Biochem.** 43, 1812–1836.

LEMOS, P. M. A; QUEIROZ, C. M.E. “Extração em ponteira descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações”. **Scientia Chromatographica**, p. 101-109, 2015.

LI H, Dong X, DA SILVA EB, DE OLIVEIRA LM, CHEN Y, Ma LQ. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**. 2017 Jul;178:466-478. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.072. Epub 2017 Mar 24. PMID: 28342995.

LIMA, E. C.; SHER, F.; GULERIA, A.; SAEB, M. R.; ANASTOPOULOS, I.; TRAN, H. N.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, no. 2, 2021.

LIU, N. ZHANG, Y. XU, C. LIU, P. JING, L. LIU, Y. Y. WANG, Q. “Removal mechanisms of aqueous Cr(VI) using apple wood biochar: a spectroscopic study”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p.1-15, 2019.

LOPES, E.C.N. DOS ANJOS, F.S.C. VIEIRA, E.F.S. CESTARI, A.R. Na alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg with thin chitosan membranes. **J. Colloid Interface Sci.**, v.263, p. 542-547, 2003.

LOPES, WA, & FASCIO, M. (2004). Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química nova*, 27 , 670-673.

LOSI, ME, AMRHEIN, C., FRANKERBERGER, WT (1994). Bioquímica ambiental do cromo. Avaliações de contaminação ambiental e toxicologia, 91-121.

LU, Z., ZHANG, H., SHAHAB, A., ZHANG, K., ZENG, H., NABI, I., & ULLAH, H. (2021). Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing Eucalyptus as a precursor. **Journal of Cleaner Production**, 303, 127046.

MALISKA, A. M. (2004). Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, Santa Catarina.

MALTEZ, H. F. Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama. 2003. 74f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

MARCELINO, I. P; LOSS, A; ANDRADE, N. M. M. “Aspectos gerais do uso do biochar para sustentabilidade com ênfase aos atributos edáficos: A revisão”. Revista Gestão e Sustentabilidade. **Simpósio Mundial de Sustentabilidade**. Florianópolis, v. 9. p. 301-312, 2020.

MARSHALL, S. Pollutant Removal Handbook, Noyes Data Corporation, **Park Ridge**, New Jersey, London, England, pág 116-135, 1973.

MATHEUS, L.R., CASTRO, L.E.N., BATTOCCHIO, D.A.J., RIBEIRO, L.F., MANÇONOA, R.R., & COLPINI, L.M.S. (2021). Desenvolvimento de carvão ativado por casca de café e estudo de sua adsorção com corante alimentício. *1º Encontro Nacional de Química e Sustentabilidade (ENQUIS)*.

MOHADI, R., PALAPA, N. R., TAHER, T., SIREGAR, P. M. S. B. N., JULEANTI, N., WIJAYA, A., & LESBANI, A. (2021). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by biochar derived from rice husk. *Communications in Science and Technology*, 6(1), 11-17.

MOHAN, D. et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, Special Issue on Biosorption. v. 160, p. 191–202, 1 maio 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 2, p. 762–811, 21 set. 2006.

MUSSATTO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A.; Carbohydr. Polym. 2011, 83, 638.

NASCIMENTO, F. R; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária**, 2014

NASCIMENTO, F. R; NETO, S. O. V; MELO, Q. D; SOUZA, W. F; CAVALCANTE, M. C. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 15-63, 2014.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 09 de outubro de 2024.

NEVES, J. V. G. D. (2016). Cascas residuais de café orgânico: composição química, potencial antioxidante, fatores antinutricionais e aplicação tecnológica.

NI, C. LIU, S. CUI, L. HAN, Z. WANG, L. CHEN, R. & LIU, H. (2016). Desempenho de adsorção de Cr (VI) em ferrihidritas sem Al e substituídas por Al. *RSC Advances*, 6 (71), 66412-66419.

OBRADOVIC, B. Guidelines for general adsorption kinetics modeling. *Chemical Industry*, v. 74, n. 1, p. 65–70, 2020.

OLADOJA, N. A. A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies. *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 34, p. 15813–15825, 20 Jul. 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1076355>.

OLIVEIRA, André P.; FARIA, Roberto B. Ordens não inteiras em cinética química. *Química Nova*, v. 33, p. 1412-1415, 2010.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. “Chapter 31 - An Overview of the Potential Uses for Coffee Husks”. In: *Coffee in Health and Disease Prevention*. PREEDY, V. R. (Ed.). San Diego: **Academic Press**, 2015. p. 283–291.

OWLAD, M. et al. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 200, n. 1–4, p. 59–77, jun. 2009.

PAGANO, M.; ARSHAD, M.; MALLAMPATI, R.; IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Adsorbents. In: *Heavy Metals in the Environment*. Springer, 2020.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, O.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses, *Biochemical Engineering Journal*, v. 6, p. 153-162, 2000.

PANIAGUA, C. COSTA, B. ALVES, VN, & CEELHO, NMM (2021). Avaliação da Farinha da Casca de Banana in natura e Modificada com Tiosemicarbazida na Adsorção de As (III) em Diferentes Matrizes Aquosas. *Revista Virtual de Química, Niterói*, 13 (2), 551-567.

PAULINO, C.V.H. Tendências de Hidrólise dos Compostos de Cr(III) com Ácidos Poliaminocarboxílicos, Dissertação de Mestrado, Dep. Química, PUC-Rio 1993.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. (2010). Introdução à espectroscopia: Tradução da 4ª edição norteamericana. **São Paulo: Cengage Learning**.

PEREIRA, L. L; ZUBIOLO, C; NASCIMENTO, J. S; FREITAS, L. S; RUZENE, D. S; SILVA, D. P..”Produção de biochar a partir da pirólise de resíduos agroindustriais”. **Anais do VIII Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe**. São Cristóvão. p. 311-317, 2016.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by

adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007. Disponível em: Acesso em: 14 de novembro de 2023.

PIMENTEL, R. L. G. (2018). Adsorção de cromo vi utilizando carvão ativado produzido do mesocarpo do coco verde.

PINTO, M. A. L.; QUEIROZ, M.E.C. Disposable Pipette Extraction (DPX): fundamental principles and applications. **Scientia Chromatographica** 2015; 7(2):101-108. <https://doi.org/10.4322/sc.2015.019>

PIRES, N. R. X.; da SILVA, J. F.; HOLZ, F. P.; FILHO, P. J. S., Especificação química do corno no sedimento da laguna dos patos – Saco do Laranjal – Pelotas/ Rs, **XX Congresso de Iniciação Científica – III Mostra Científica**, p 1-4, 2011.

QUICKER P, BOKOHLER, WEBER K. Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten. Wiesbaden: **Springer Vieweg**; 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-03689-8>.

RAJI, Z.; KARIM, A.; KARAM, A.; KHALLOUFI, S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste*, v. 1, n. 3, p. 775-805, 2023.

RAMIĆ, E.; ŽERO, S.; MEMIĆ, M. The Influence of Foreign Ions on Determination and Speciation of Cr (VI) and Cr (III) from Water Samples. **Bulletin of the Chemists & Technologists of Bosnia & Herzegovina/Glasnik Hemičara i Tehnologa Bosne i Hercegovine**, n. 60, 2023.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 4, p.629-641, 2013. Disponível em: . Acesso em: 14 nov. 2023.

RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 405–423, fev. 2019.

REGALBUTO, John R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois**, Chicago, v. 1, p. 1-14, 2004.

RIAHI, Khalifa; CHAABANE, Safa; THAYER, Béchir Ben. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode. **Journal Of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 143-152, 2017.

ROSALES, E; MEIJIDE, J; PAZOS, M; SANROMÁN, M. A. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuousflow systems. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 176– 192, dez. 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANCHEZ, D. A.; ANZOLA, C. Caracterización química de la película plateada del café (*Coffea arábica*) en variedades Colombia y Caturra. *Revista Colombiana de Química*, Vol. 41, N^o. 2 de 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.027>

SANDRA S, H.; MUNDIM, L. Sorção de metais potencialmente tóxicos por materiais cerâmicos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Uberaba, 2019.

SANTOS, G., TEDESCO, L., RAVANI, R., FRAGA, T., & HALASZ, M. (2015). PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1(3), 487-492.

SARI, Ajeng Arum; AMRIANI, Feni; MURYANTO, Muryanto; TRIWULANDARI, Evi; SUDIYANI, Yanni; BARLIANTI, Vera; LOTULUNG, Puspa Dewi Narrij; HADIBARATA, Tony. Mechanism, adsorption kinetics and applications of carbonaceous adsorbents derived from black liquor sludge. *Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, v. 77, p. 236-243, 2017.

SAUNDERS K C., GHANEM A., BOON HON W., HILDER E F., HADDAD P R. *Analytica Chimica Acta*, 2009; 652(1-2): 22-31. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19786168>.

SCHNEIDER, J. K. (2018). Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente.

SFREDO, M. A. Dispersão de Frutos de Café no Escoamento em Secador de Múltiplas Bandejas Vibrads. 2006. 321 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SHAHID, M.; SHAMSHAD, S.; RAFIQ, M.; KHALID, S.; BIBI, I.; NIAZI, N. K.; DUMANT, C.; RASHID, M. I. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere* 178 (2017) 513-533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>

SHANG, J. ZONG, M. YU, Y. KONG, X. DU, Q. LIAO, Q (2017) Remoção de cromo (VI) da água usando partículas de ferro zerovalentes em nanoescala suportadas em biochar de resíduo de erva. *J Environ Gerenciar* 197:331–337.

SILVA, J. Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente. 2023.

150 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.

SILVA, T. F. Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada. 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Catalão, 2019.

SILVEIRA, E. "Contaminação emergente: Presença de cafeínas em água tratada é indício da presença de outras substâncias nocivas". Pesquisa FAPESP, v. 230, p. 70-71, Abr. 2015.

SIMS, T. From first to second generation biofuel technologies. Int. Energy Agency (2008), pp. 1–124. SUN, DAQUAN. YU LAN, XU G., E., JUN MENG, WENFU CHEN. Biochar as a novel niche for culturing microbial communities in composting. **Waste Management, In Press Corrected Proof**. Available online 14 nov 2023.

SMITH, J. M. VAN NESS, H. C. ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.p.626.

SOARES, Maria D. A.; ALVES, Vanessa N. Avaliação do Potencial Adsorptivo da Palha de Café Frente a Íons Metálicos. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 59-66, 2020.

SOUZA, A.L.; GARCIA, R.; BERNARDINO, F.S.; CAMPOS, J.M.S.; VALADARES FILHO, S.C.; CABRAL, L.S.; GOBBI, K.F. Casca de café em dietas para novilhas leiteiras: consumo, digestibilidade e desempenho. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, p.921-927, 2006.

SUN, C.L. WANG, C.S., Estimation on the intramolecular hydrogenbonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function, J. Mol. **Struct.** 956 (2010) 38-43.

SUN, H; FENG, J; HAN, S; JI, X; LI, C; FENG, J; SUN, M. "Recent advances in micro-and nanomaterial-based adsorbents for pipette-tip solid-phase extraction". **Springer-Verlag GmbH Austria, part of Springer Nature**, p.1-4, 2021.

TEMPLETO, DM, ARIESE, F., CORNELIS, R., DANIELSSO, LG, MUNTAU, H., van LEEUWEN, HP, & LOBINSKI, R. (2000). Diretrizes para termos relacionados à especificação química e fracionamento de elementos. Definições, aspectos estruturais e abordagens metodológicas (Recomendações IUPAC 2000). **Química pura e aplicada**, 72 (8), 1453-1470.

TOMASIN, G. S. (2020). Desenvolvimento de procedimento DPX para determinação sensível de Cu (II) em água para hemodiálise por F AAS utilizando sementes de Moringa oleifera como fase sólida.

TORGA, G. N.; SPERS, E. E. Perspectives of global coffee demand. In: *Coffee. Consumption and Industry Strategies in Brazil*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 21–49.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 438–462, jan. 2017.

USDA. United States Department of Agriculture. (2020). *Coffee: World Markets and Trade*. Release - 2023 - November. Disponível em: https://downloads.usda.library.cornell.edu/usdaesmis/files/m900nt40f/6m3129089/r4_94w654j/coffee.pdf

VARGAS, A. M.M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011. Disponível em:

VASSILEV SV, BAXTER D, ANDERSEN LK, VASSILEVA CG. Uma visão geral da composição química da biomassa. *Combustível* 2010;89:913–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

VEGROII, C. L. R., & de CARVALHO, F. C. (1994). DISPONIBILIDADE E UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSAMENTO AGROINDUSTRIAL DO CAFÉ.

VEIGA, T. R. L; LIMA, J. T; DESSIMONI, A. L. A; PREGO, M. F. F; SOARES, J. R; TRUGILHO, P. F. “Diferentes caracterizações de biomassa de plantas para biochar”. *CERNE*, v. 23 n. 4, pág. 529-536, 2017.

VIEIRA, G. (2023, 16 de agosto). *Gíranulometia: conheça tudo sobre o ensaio e sua importância*. c2Lab. Disponível em: <https://c2lab.com.br/gíranulometia-conheca-tudo-sobre-o-ensaio-e-sua-importancia/>. Acesso em 31/07/2024.

WANG J. L; CHENG C. “Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review”. *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 428- 429, 2006.

WANG, H.; ZHANG, M.; LV, Q. Removal efficiency and mechanism of Cr (VI) from aqueous solution by maize straw biochars derived at different pyrolysis temperatures. *Water*, v. 11, n. 4, p. 781, 2019.

WANG, J. et al. Adsorption Process Optimization and Adsorbent Evaluation Based on Langmuir Isotherm Model. *Langmuir*, v. 39, n. 46, p. 16404–16414, 8 nov. 2023.

WANG, J. L; CHENG, C. “Biosorption for heavy metals removal and their future”. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 1, p. 195-226, 2008.

WANG, J; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020.

WEBER, K. e QUICKER, P. (2018). Propriedades do biochar. **Combustível**, 217, 240-261.

WNERTRZAK, R., Leahy, J. J., CHOJNACKA, K. W., SAEID, A., NOVOTNY, E., JENSEN, L. S., & KWAPINSKI, W. (2014). Influence of pig manure biochar mineral content on Cr (III) sorption capacity. **Journal of chemical technology & biotechnology**, 89(4), 569-578.

WU, M.; LIU, H.; YANG, C. Effects of Pretreatment Methods of Wheat Straw on Adsorption of Cd(II) from Waterlogged Paddy Soil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 2, jan. 2019.

X. XU, X. CAO, L. ZHAO, H. ZHOUA, Q. LUO. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biocha. **RSC Adv.**, 4 (2014), pp. 44930–44937

YAGUB, M. T. SEM, T. K. AFROZE, S. ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances In Colloid And Interface Science**, v. 209, p. 172- 184, 2014.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, DH, & ZHENG, C. (2007). Características da pirólise de hemicelulose, celulose e lignina. **Fuel**, 86 (12-13), 1781-1788.

YANG, Z. H., XIONG, S., WANG, B., Li, Q., & YANG, W. C. (2013). Cr (III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar. **Journal of Central South University**, 20(5), 1319-1325.

ZHANG, H. WANG, L. HE, K. LU, A. SARMAH, J. LI, NS. BOLAN, J. PEI, H. HUANG (2013a) Uso de biochar para remediação de solos contaminados com metais pesados e poluentes orgânicos, **Environ Sci Pollut Res**. 20:8472–8483 [https:// doi.org /10.1007/s11356-013-1659-0](https://doi.org/10.1007/s11356-013-1659-0)

ZHANG, W. MAO, S. CHEN, H. HUANG, L. QIU, R (2013b) Sorção de Pb (II) e Cr (VI) por biochars pirolisados do lodo de águas residuais municipais sob diferentes condições de aquecimento. **Bioresour Technol** 147:545–552. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.082>