



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EMILLY BEZERRA CANDIDO FERREIRA

REVISÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO BIOCARVÃO NA REMOÇÃO
DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO

Recife
2023

EMILLY BEZERRA CANDIDO FERREIRA

**REVISÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO BIOCARVÃO NA REMOÇÃO
DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do
Curso de Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius
Fernandes Lima Cavalcanti

Recife
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
programa de geração automática do SIB/UFPE

Ferreira, Emilly Bezerra Candido.
REVISÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO
BIOCARVÃO NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO
PETRÓLEO / Emilly Bezerra
Candido Ferreira. - Recife, 2023.
51 : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e
Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

1. Adsorção. I. Cavalcanti, Jorge Vinicius Fernandes Lima.
(Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

EMILLY BEZERRA CANDIDO FERREIRA

REVISÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO BIOCARVÃO NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação
em Engenharia Química da
Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e
Geociências, como requisito parcial
para a obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Química.

Aprovado em: 04/05/2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



JORGE VINICIUS FERNANDES LIMA CAVALCANTI

Data: 12/05/2023 14:50:29-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



OTIDENE ROSSITER SA DA ROCHA

Data: 16/05/2023 15:13:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá de Rocha (1ª Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



DAYSE MARIA SA DA SILVA

Data: 13/05/2023 08:47:13-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Dayse Maria Sá da Silva (2ª Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedicatória

Aos meus avós, meus pais e meus amigos.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus avós por terem me ajudado a vida inteira. Também aos meus pais por todo suporte e por sempre acreditarem em mim.

Gostaria de agradecer aos meus amigos Pedro Acácio, Paulo Firmo, Saulo Santos e Maria Júlia que sempre me ajudaram, me apoiaram nos momentos em que mais precisei e fizeram a minha jornada ser possível.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, o professor Jorge Cavalcanti, por me encaminhar durante a graduação e pelo suporte no processo de escolha do tema e escrita do TCC.

Por último, agradecer à Universidade Federal de Pernambuco, que abriu as portas e muito contribuiu para o meu desenvolvimento, as oportunidades que tive vieram em razão da oportunidade de ter estudado na Universidade Pública.

Resumo

Nesse trabalho de conclusão de curso, foi realizada a revisão bibliográfica da obtenção do biocarvão por meio de biomassas lignocelulósicas e não lignocelulósicas, observando as variações na composição de cada material. Os materiais lignocelulósicos estudados foram a palha do milho, casca do arroz, cana-de-açúcar e partes do coco. O material não lignocelulósico foi o lodo de esgoto. Além disso, foi feito um estudo dos parâmetros que influenciam nas características do biocarvão, como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, de modo a correlacionar as características do biocarvão com a capacidade de adsorção de BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos). Por fim, foi realizado um estudo das características ideais do biocarvão para que se tenha uma melhor eficiência na adsorção do grupo BTEX de águas contaminadas com estes poluentes orgânicos.

Palavras-chave: adsorção, BTEX, biocarvão, lignocelulose e petróleo.

Abstract

In this course completion work, a bibliographical review was carried out on obtaining biochar using lignocellulosic and non-lignocellulosic biomass, observing the variations in the composition of each material. The lignocellulosic materials studied were corn straw, rice husks, sugar cane and coconut parts. The non-lignocellulosic material was sewage sludge. In addition, a study was carried out on the parameters that influence the characteristics of biochar, such as temperature, heating rate and residence time, in order to correlate the characteristics of biochar with the adsorption capacity of BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes). Finally, a study of the ideal characteristics of biochar was carried out in order to have a better efficiency in the adsorption of the BTEX group of water contaminated with these organic pollutants.

Keywords: adsorption, BTEX, biochar, lignocellulose and petroleum.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IARC	Agência Internacional de Pesquisa do Câncer
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Efeitos da temperatura de pirólise no biocarvão da cana-de-açúcar.....	36
----------	--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Curvas de isotermas de adsorção	24
----------	---------------------------------------	----

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	OBJETIVO GERAL.....	15
1.1.1	Objetivos específicos	15
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS INDUSTRIAIS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO	16
2.2.	ESTUDO DOS COMPONENTES.....	17
2.2.1	Benzeno	17
2.2.2	Tolueno	17
2.2.3	Xileno	18
2.2.4	Etilbenzeno	18
2.3	OBTENÇÃO DO BIOCARVÃO.....	19
2.4	PROCESSO ADSORTIVO.....	20
2.4.1	Isoterma de Langmuir	21
2.4.2	Isoterma de Freundlich	22
2.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	24
2.5.1	Pseudo primeira ordem (modelo de Lagergren)	25
2.5.2	Pseudo segunda ordem	26
3.	METODOLOGIA.....	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	28
4.1.1	Biocarvão obtido da cana-de-açúcar	28
4.1.2	Biocarvão obtido da palha de milho	29
4.1.3	Biocarvão obtido da palha de arroz	30
4.1.4	Biocarvão obtido de partes do coco	30
4.2	PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO DE MATERIAL NÃO LIGNOCELULÓSICO	31
4.2.1	Biocarvão obtido do lodo de esgoto	31
4.3	FATORES QUE INFLUENCIAM NAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCARVÃO.....	32
4.3.1	Obtenção do biocarvão pelo método hidrotérmico	32
4.3.2	Obtenção do biocarvão por meio de pirólise	33
4.3.3	Influência da temperatura pirolítica	35

4.3.4	Influência da taxa de aquecimento.....	37
4.3.5	Influência do tempo de residência.....	37
4.3.6	Influência dos métodos de ativação do biocarvão.....	38
4.4	ADSORÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS BTEX.....	39
5.	CONCLUSÕES.....	42
	REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Em razão da grande quantidade de indústrias de petroquímicas que geram contaminantes orgânicos em seus efluentes, principalmente os pertencentes ao grupo conhecido como BTEX, se faz essencial promover a remediação destes efluentes industriais (NOBRE et al., 2007).

O grupo BTEX é composto pelos seguintes hidrocarbonetos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, que são solventes aromáticos com uma ampla utilização nas indústrias do setor petroquímico, sendo usados na fabricação de colas, tintas vernizes, removedores etc. O tolueno e os isômeros de xileno trazem risco à saúde humana a longo prazo devido à sua ação neurotóxica, enquanto o benzeno aumenta o risco de câncer (GIMENEZ, 2004).

Os hidrocarbonetos deste grupo pertencem à categoria dos monoaromáticos. Eles são perigosos, pois têm uma grande capacidade de mobilidade na água, no solo e no ar. Devido ao prejuízo ambiental e à saúde humana ocasionado pelo amplo uso desses solventes na indústria, é essencial buscar formas de tratar os efluentes gerados pelas indústrias petroquímicas para reduzir esse impacto (GIMENEZ, 2004). Dentre os BTEX, o benzeno destaca-se como o principal composto de relevância toxicológica, devido aos seus efeitos à saúde humana, como síndromes mielodisplásticas e, principalmente, a seu efeito carcinogênico (MORIYAMA et al., 2017).

A adsorção é um tipo de processo físico-químico. Neste processo, uma substância sólida ou líquida retém átomos, moléculas ou íons em sua interface. Essa retenção provoca o aumento da concentração de moléculas na superfície da substância que a absorve (WU et al., 2018). A adsorção com o uso de adsorventes à base de carbono que são gerados a partir de matérias-primas orgânicas pode promover uma remediação eficiente dos efluentes.

O biocarvão é feito, geralmente, de biomassa vegetal parcialmente pirolisada em baixas temperaturas sem a presença de oxigênio ou em baixas concentrações (LEHMAN; JOSEPH, 2019). O biocarvão pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas, entre elas, resíduos de agroindústrias e de restaurantes, de modo a se dar um novo uso a um passivo ambiental (EMBRAPA, 2017). A matéria-prima e temperatura usadas na produção do biocarvão influenciam diretamente em suas características.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo teórico do processo de produção de biocarvão e seu uso na adsorção para a remoção de hidrocarbonetos derivados do petróleo.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho visa atingir os seguintes objetivos específicos:

- Estudar as diferentes composições de biocarvões;
- Estudar os tipos de processamento;
- Avaliar as capacidades adsorptivas de diferentes biocarvões dependendo de sua estrutura;
- Estudar os fatores que influenciam no processo de adsorção.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico será feita a revisão da bibliografia a respeito da contaminação das águas, dos componentes do BTEX, do biocarvão e processo de adsorção.

2.1. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS INDUSTRIAIS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

Com o crescimento das indústrias petroquímicas, tem havido um aumento da necessidade de procurar formas de tratar os efluentes que são despejados em seus processos industriais. Neste ramo, há um amplo uso dos componentes do grupo BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) como solventes na indústria (ALVES, 2014). A contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelos BTEX, compostos derivados do petróleo, pode provocar não somente danos ao meio ambiente devido à contaminação do solo e da água, mas também doenças ao ser humano (LIN; HUANG, 2016).

Apesar de o BTEX ser formado por compostos pouco solúveis em água, nos processos industriais da área petroquímica, durante os processos industriais, o etanol é utilizado na fabricação de detergentes, produtos de limpeza, têxteis, pinturas e solventes, porém ele atua como um cossolvente para o BTEX, o que pode acentuar a contaminação, já que aumenta a solubilidade destes hidrocarbonetos em água e, conseqüentemente, eleva a concentração desses poluentes nos efluentes. Com isso, também há o aumento da mobilidade dos compostos no solo e na água (ALVES, 2014).

Devido à toxicidade desses compostos orgânicos que são encontrados nos efluentes gerados pela indústria petroquímica, houve a necessidade de impor regulamentos para a concentração desses compostos em efluentes com o intuito de promover um descarte seguro. Por essa razão, medidas para remediar tais efluentes se fazem necessárias (LIN; HUANG, 2016).

Em razão da contaminação dos efluentes que provém das indústrias petroquímicas, é de suma importância estudar cada um desses contaminantes, com suas principais características e aplicações nas fábricas.

2.2. ESTUDO DOS COMPONENTES

Os hidrocarbonetos pertencentes ao grupo BTEX possuem pelo menos um anel aromático, com ressonância entre as ligações. Por terem uma polaridade baixa, eles são insolúveis em água e solúveis em solventes apolares (ALVES, 2014).

Estes hidrocarbonetos são classificados como poluentes perigosos, tendo em vista que alguns são cancerígenos e neurotóxicos pela agência americana de proteção ambiental, EPA (*Environmental Protection Agency*) (NOGUEIRA, 2016).

Dentre as substâncias do grupo BTEX, o benzeno tem maior relevância toxicológica e está inserido na lista da Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) como uma substância reconhecidamente carcinogênica (MORIYAMA *et al.*, 2017).

2.2.1. Benzeno

O benzeno é composto por seis átomos de carbono e hidrogênio, formando uma estrutura de ressonância. O anel benzênico é uma das unidades estruturais orgânicas mais estáveis (BAIRD, 2002). Sendo um solvente de hidrocarboneto aromático simples, trata-se de um composto muito inflamável, volátil, transparente, incolor, pouco solúvel em água e miscível na maior parte dos solventes orgânicos. Além disso, é uma substância extremamente tóxica e cancerígena (TAVARES, 2019).

A toxicidade do benzeno deve-se ao fato de que ele é lipossolúvel, essa substância atravessa prontamente as membranas alveolares e é captado pelo sangue circulante nos vasos pulmonares (CLOUGH, 2005). O benzeno tem várias aplicações industriais, dentre elas, está o seu uso como matéria-prima de compostos orgânicos e como aditivo em combustíveis.

2.2.2. Tolueno

O tolueno tem a estrutura molecular constituída por um anel benzênico metilado monosubstituído. Dentre os componentes do BTEX, ele é encontrado em maior quantidade nos ambientes contaminados (BAIRD, 2002).

O tolueno é um líquido incolor, inflamável e explosivo. Além disso, essa substância possui baixo ponto de ebulição e é insolúvel em água, porém, é

solúvel em grande parte dos solventes orgânicos. Essa substância não é cancerígena em humanos, mas em altas concentrações pode resultar em alterações neurológicas no sistema nervoso central. Pode causar problemas na fala, visão, audição, perda do controle muscular, perda de memória e equilíbrio e escores reduzidos em testes psicológicos (USEPA, 2005).

O tolueno é usado como solvente em tintas e resinas, além de ser matéria-prima na produção de fenol e outros solventes orgânicos, também tem seu uso aplicado na fabricação de polímeros (NOGUEIRA, 2016).

2.2.3. Xileno

O xileno é formado por um anel aromático com um hidrogênio substituído por dois grupos metila (CH_3). É um composto pouco solúvel em água e miscível na maioria dos solventes orgânicos. Além disso, é um líquido inflamável, que possui um odor característico e é incolor. (BAIRD, 2002). Esta substância pode ser obtida por processos na indústria petroquímica e por destilação fracionada do alcatrão e da hulha (TAVARES, 2019).

O xileno é um hidrocarboneto aromático que é formado por três isômeros, são eles: orto-xileno (o-xileno), meta-xileno (m-xileno) e para-xileno (p-xileno), que são compostos aromáticos com uma faixa de destilação estreita. (OGA, 2014). Os isômeros que formam o xileno são usados como para a produção de detergentes, solventes para tintas, revestimentos e na gasolina (LIN E HUANG, 2016).

2.2.4. Etilbenzeno

Trata-se de um hidrocarboneto aromático líquido incolor, inflamável, insolúvel em água e solúvel em grande parte dos solventes orgânicos. Este hidrocarboneto aromático pode ser fabricado pela alquilação do benzeno e etileno, onde ocorre o rompimento de uma ligação carbono e a substituição do hidrogênio por um grupo etila C_2H_5 . Esse composto também pode ser encontrado de forma natural no petróleo. O etilbenzeno é usado na produção do estireno, bem como solvente em tintas e vernizes e na produção de borrachas sintéticas (OGA, 2014).

Sendo assim, conhecendo as características dos poluentes, fica evidente que não são substâncias benéficas para o meio ambiente e a saúde humana, necessitando, portanto, de estudos sobre a adsorção com o uso de biocarvões para remediar os efluentes contaminados com esses compostos.

2.3. OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO

O biocarvão é um material que possui origem orgânica e pode ser obtido por meio de processos térmicos, um deles é a pirólise. Para sua obtenção por meio deste processo, se faz necessário que haja uma queima muito bem controlada. A pirólise é a transformação de uma mistura por meio do aquecimento, seja de um material de origem orgânica ou de outras substâncias. O biocarvão se mostra como um adsorvente muito eficiente para contaminantes orgânicos e inorgânicos (AHMAD *et al.*, 2014). Essa eficiência adsortiva é aproveitada pelas indústrias petroquímicas para a limpeza de efluentes contaminados com derivados de petróleo (CHENG; LI, 2018).

Os adsorventes podem ser lignocelulósicos ou biomassas não lignocelulósicas. Os materiais lignocelulósicos são à base de plantas, compostos, principalmente, de lignina, celulose e hemicelulose. Materiais não lignocelulósicos são biomassas derivadas de animais e parte de plantas, e são principalmente compostos de proteínas, lipídios, sacarídeos, inorgânicos e uma porção de lignina e celulose (LI; JIANG, 2017).

Algumas matérias-primas de biomassas lignocelulósicas usadas para a produção de adsorvente carbonáceo usado para adsorção de compostos orgânicos tóxicos são: bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, arroz, trigo e caroço de abacate (QU *et al.*, 2021).

O arroz, por exemplo, é um dos produtos mais usados em todo o mundo, produzindo muito resíduo, o que o torna atrativo para a produção de biomassa, trazendo vantagens ambientais. O Brasil é o 9º maior produtor mundial de arroz. (IBGE, 2015).

Alguns exemplos de matérias-primas de biomassas não lignocelulósicas usadas para a produção de adsorvente carbonáceo usado para adsorção de compostos orgânicos tóxicos são lodo de esgoto (THANG *et al.*, 2019) e algas (CHENG *et al.*, 2020).

A transformação de biomassas em materiais adsorventes à base de carbono ocorre durante processos térmicos, como pirólise e métodos de gaseificação (LI *et al.*, 2020).

2.4. PROCESSO ADSORTIVO

A separação por adsorção tem sido um método com avanço nas pesquisas teóricas e experimentais e, por essa razão, vem substituindo os processos convencionais (YANG *et al.*, 2018). Tais estudos apontam quais as condições ideais de operação dos equipamentos para que esse método seja usado de forma eficiente nas indústrias.

Este processo de separação envolve duas fases, uma fase adsorvente, que é sólida, e outra fase eluente, podendo essa ser líquida ou gasosa (GUEDES, 2014). O intuito da adsorção é remediar o efluente de modo que ele fique dentro dos limites aceitos para que não cause danos maiores ao meio ambiente e ao homem (YAASHIKAA *et al.*, 2019)

A forma que o modelo do processo da adsorção é modelado influencia diretamente no comportamento da adsorção. Há muitos exemplos de modelos para descrever as isotermas de adsorção e vários estudos a respeito destas modelagens, mas alguns são mais amplamente difundidos na comunidade científica, tais como as equações de isoterma de Langmuir e Freundlich (GUEDES, 2014).

Dentre os dois processos citados, a isoterma de Langmuir é a mais empregada no meio científico, tal modelo é usado para determinar os parâmetros do processo adsortivo. Langmuir considera que o adsorvente possui um número de sítios de adsorção superficial limitado, mas que possuem a mesma energia em sua superfície (ALMEIDA, 2010).

Durante o processo adsortivo, somente os sítios livres adsorverão as moléculas, até que todos fiquem ocupados e, após atingido o equilíbrio, as moléculas adsorvidas não terão interação entre si e também não vão interagir com o meio em que estão (ALMEIDA, 2010). Sabe-se que o sistema atingiu o equilíbrio quando, mesmo com o acréscimo de adsorbato, a quantidade adsorvida continua constante, sem que haja alteração. (ZHENG *et al.*, 2016).

Há a adsorção física e a química, tal fator depende das forças envolvidas no processo. Quando há forças de van der Waals entre adsorvato e adsorvente ocorre a fisissorção, que é a adsorção física. Neste processo, as moléculas são fracamente adsorvidas e o calor envolvido é baixo. A adsorção física é diminuída com o aumento da temperatura. Ocorrerá a quimissorção, ou seja, adsorção química, quando as moléculas reagem com o adsorvente. A quimissorção possui entalpias consideravelmente maiores que a fisissorção. Enquanto a adsorção física é reversível, a quimissorção pode levar a uma reação química irreversível (ADEMILUVI; NZE, 2016). Duas importantes isotermas devem ser destacadas, são elas: a isoterma de Langmuir e de Freundlich.

2.4.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi inicialmente desenvolvida para interação gás-sólido, mas também é usada para vários adsorventes (ELMORSI, 2011). É um modelo empírico baseado em princípios cinéticos; isto é, as taxas de superfície de adsorção e dessorção são iguais com acumulação zero em condições de equilíbrio (LANGMUIR, 1916). Com base nas seguintes suposições, (a) adsorção em monocamada, (b) sítios homogêneos, (c) energia de adsorção constante e (d) nenhuma interação lateral entre as moléculas adsorvidas, a isoterma de Langmuir pode ser escrita como

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 1$$

Onde:

- q_e : capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);
- q_0 : quantidade máxima adsorvida (mg/g);
- K_L : constante de Langmuir;
- C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A versão linearizada é apresentada na equação 2 abaixo.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad 2$$

Um gráfico entre C_e/q_e versus C_e gerará uma linha reta com uma inclinação de $1/q_0$ e uma interceptação igual a $1/K_L q_0$.

A suposição de monocamada requer locais de adsorção idênticos e apenas uma molécula pode ser adsorvida em cada local. Não há mais adsorção em um local uma vez que uma molécula de surfactante o tenha ocupado.

Um parâmetro importante relacionado ao modelo de Langmuir é o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, denotado como R_L , que é usado para verificar se a adsorção do surfactante é favorável ou desfavorável (FUNG *et al.*, 2023). Matematicamente, pode ser mostrado como na equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad 3$$

onde K_L e C_0 são a constante de Langmuir e a maior concentração inicial de surfactante, respectivamente.

Em geral, $R_L < 1$ indica que a adsorção é favorável; se $R_L \sim 0$ indica que a adsorção é irreversível; se $R_L = 1$ indica que a isoterma de adsorção é linear, e se $R_L > 1$ corresponde à adsorção desfavorável.

Porém, há um ponto relevante a se levar em consideração: a isoterma de Langmuir não traz uma relação totalmente exata em alguns aspectos. Uma das razões das variações no resultado quando comparado com a realidade reside no fato de que a superfície do adsorvente é heterogênea, mas, em suas considerações, Langmuir trata como se fossem praticamente homogêneas, isso resulta em variações no resultado teórico quando comparado com o observado experimentalmente. Contudo, mesmo havendo algumas limitações, os resultados da isoterma ainda são satisfatórios, pois, na maioria dos sistemas, a isoterma se ajusta bem aos dados experimentais (SOUZA, 2013).

2.4.2. Isoterma de Freundlich

Diferentemente da isoterma de Langmuir, este modelo empírico pode ser usado para adsorção multicamadas em locais heterogêneos. Ele assume que a distribuição de calor de adsorção e as afinidades em direção à superfície heterogênea não são uniformes (NOROUZBAHARI *et al.*, 2023). O modelo matemático pode ser representado como apresentado na equação 4.

$$q_e = bC_e^{1/n}$$

4

Em que:

- q_e : capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);
- b : capacidade de adsorção (L/mg);
- $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;
- C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

Quando $0 < 1/n < 1$, a adsorção é considerada favorável. A adsorção desfavorável ocorre quando $1/n > 1$ e é irreversível em $1/n = 1$. A forma linearizada pode ser escrita como na equação 5.

$$\ln q_e = \ln b + \frac{1}{n} \ln C_e$$

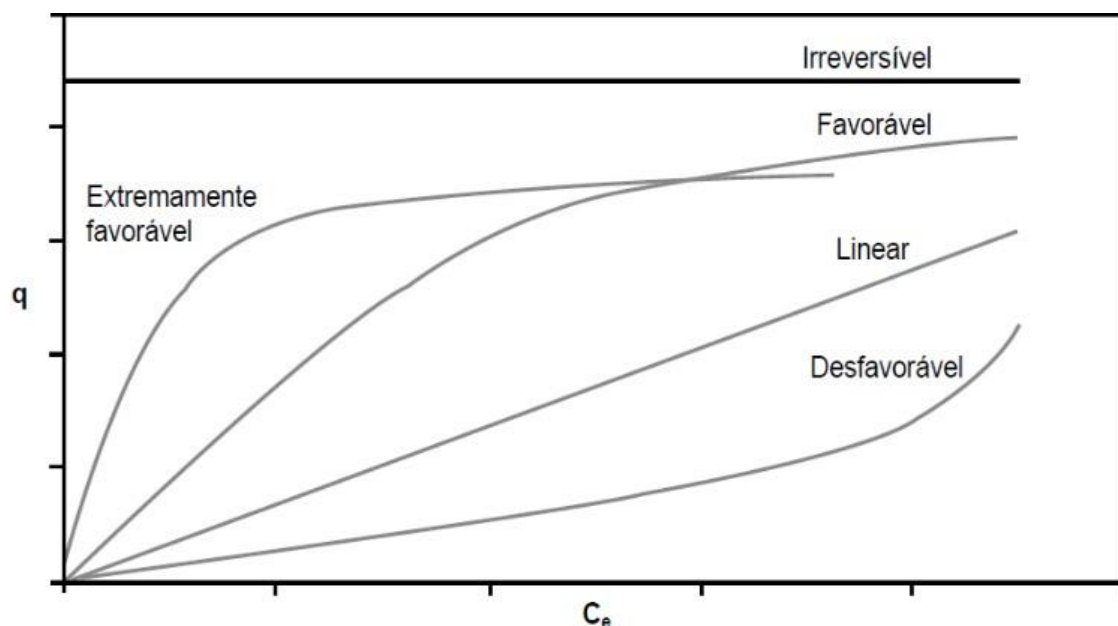
5

Um gráfico de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$ produz uma linha reta com inclinação igual a $1/n$ e intercepta em $\ln(b)$.

A forma linearizada é fácil e direta. Por outro lado, o processo de linearização gera erros de propagação, o que resulta em previsões errôneas de parâmetros. Portanto, o uso de regressão não linear para resolver o modelo não linear de Freundlich é recomendado para o cálculo dos parâmetros do modelo (KALAM *et al.*, 2022).

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção multicamada e assume um decaimento exponencial na distribuição de energia dos sítios adsorvidos. No entanto, não é válido para uma grande variedade de dados de adsorção (KUANG *et al.*, 2023).

As curvas das isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Curvas de isotermas de adsorção.

(Fonte: DOMINGOS *et al.*, 2019)

Essas são as curvas obtidas quando há um equilíbrio do sistema (capacidade de adsorção X concentração do adsorvato no equilíbrio). As curvas podem ser:

- Linear: Massa do adsorvato retida proporcional à concentração de íons dos poluentes;
- Favorável: Massa de adsorvato alta, mesmo com poucos íons dos poluentes;
- Irreversível: Relações independentes entre si;
- Desfavorável: Massa de adsorvato baixa, mesmo com muitos íons dos poluentes.

2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é um fator importante que define a eficácia da adsorção. Ela basicamente descreve a taxa na qual o soluto é adsorvido e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido. A velocidade de adsorção depende do número de partículas que adsorvem na superfície adsorvente por segundo e do número de partículas que colidem em unidade de área por segundo (MEERA; GANESAN, 2015).

A cinética de adsorção descreve a taxa de retenção ou liberação de um adsorbato do meio aquoso solução para a interface de fase sólida. Na absorção, análise linear ou não linear da cinética é aplicado. O índice de qualidade do ajuste é aplicado a determinar o modelo que melhor descreve o processo (MUSAH *et al.*, 2018). A cinética de adsorção na superfície de carvão ativado pode ser verificada pelos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

2.5.1. Pseudo primeira ordem (modelo Lagergren)

O modelo considera que a taxa de mudança que ocorre na absorção de adsorbato em um determinado tempo de reação é diretamente proporcional à diferença na concentração e taxa na qual o adsorbato é removido com o tempo. O modelo também conhecido como modelo Lagergren é representado pela equação 6 (EDET; IFELEBUEGU, 2020; SANTURAKI; MUAZU, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_t(q_e - q_t) \quad 6$$

Onde

- q_e é a capacidade de adsorção do adsorvente em equilíbrio (mg.g^{-1}).
- q_t é a capacidade de adsorção do adsorvente em tempo t (mg.g^{-1}).
- K_t é a constante de velocidade para pseudo primeira ordem adsorção (min^{-1}).

Depois que a equação 6 é integrada e o limite condições são aplicadas, $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_e$. Então, a forma integrada da equação 7 torna-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad 7$$

Quando os valores de $\log(q_e - q_t)$ foram correlacionados linearmente com t . O gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t dá uma relação que é linear, a partir da qual k_t e q_e podem ser determinados a partir da inclinação e da interceptação da reta.

2.5.2. Pseudo segunda ordem

Segundo Ademiluyi e Nze (2016), a equação da taxa de cinética de adsorção para pseudo segunda ordem é expressa como na equação 8.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 8$$

Onde, k_2 é a constante de velocidade do pseudo segunda ordem de adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

A forma integrada da equação para as condições de contorno $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_e$ é apresentada na equação 9.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad 9$$

A equação 9 é a forma integrada da lei de velocidade de reação de pseudo segunda ordem cuja forma linear é rearranjada e expressa na equação 10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad 10$$

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

$$H = k_2(q_e) \quad 11$$

Substituindo (11) em (10) resulta na equação 12:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} (t) \quad 12$$

O gráfico de (t/q_t) na equação 12 dará uma relação linear cuja inclinação e interceptação podem ser usadas para determinar q_e e k_2 , respectivamente.

3. METODOLOGIA

Para este TCC de revisão, o material utilizado foi o computador e o método de pesquisa foi a revisão nos artigos do banco de dados do *Science Direct*. As palavras-chave utilizadas para o trabalho foram “*biochar*”, “*adsorption*” e “BTEX”. Para a pesquisa sobre a contaminação dos efluentes, as palavras-chave utilizadas foram “Compostos BTEX”, “Danos Ambientais”, “Petróleo”.

Em seguida, os trabalhos de pesquisa foram sistematicamente organizados de acordo com os dados de interesse, variando fonte de matéria-prima, método de produção e desempenho da adsorção. Por fim, analisou-se de maneira qualitativa as diferentes condições dos processos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biocarvão pode ser obtido por meio de biomassas lignocelulósicas e não lignocelulósicas. Os materiais lignocelulósicos são à base de plantas, que são compostos principalmente de lignina, celulose e hemicelulose. Materiais não lignocelulósicos são biomassas derivadas de animais e parte de plantas, e são principalmente compostos de proteínas, lipídios, sacarídeos, inorgânicos e uma porção de lignina e celulose (LI; JIANG, 2017).

4.1. PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Neste tópico, será feita uma revisão da obtenção de biocarvão a partir de diferentes materiais lignocelulósicos.

4.1.1. Biocarvão obtido da cana-de-açúcar

A biomassa proveniente da cana é uma rica fonte de material lignocelulósico, composta por 49% de fibra composta por 34% de lignina, 51% de celulose e 15% de hemicelulose. Outro benefício é ser um material de baixo custo, podendo ser reaproveitado da produção industrial, sendo duplamente favorável ao meio ambiente, devido ao reaproveitamento e à eficaz remoção de poluentes orgânicos nas águas (SILVA *et al.*, 2017).

Para se obter esse biocarvão, a biomassa é lavada em água corrente para remover restos de suco e qualquer material particulado, seguido de fervura e secagem. A biomassa seca é, então, carbonizada em mufla. Em seguida, os biocarvões são triturados, peneirados e armazenados em dessecadores (MUBARIK *et al.*, 2023; SILVA *et al.*, 2017).

A literatura aponta que a seleção de temperatura desempenha um papel significativo na preparação do biocarvão. A influência do PH, por exemplo, foi avaliada, concluindo-se que, à medida que o pH aumentava, a adsorção diminuía devido às repulsões eletrostáticas entre os corpos carregados negativamente (RADHIKA *et al.*, 2016; MUBARIK *et al.*, 2023; HARDIE *et al.*, 2016).

Estudos anteriores a respeito do biocarvão derivado da cana mostram que o material é um adsorvente altamente poroso, possuindo forma cilíndrica bem profunda, facilitando o fenômeno de adsorção. (LIAN *et al.*, 2016; BHADRA *et al.*, 2018; SHEN *et al.*, 2015; ABDELHAFEZ; LI, 2022).

4.1.2. Biocarvão obtido da palha de milho

Antes da obtenção do biocarvão, a palha de milho é lavada com água para manter fora sujeiras, depois colocada para secar e, posteriormente, é peneirada, de modo a garantir que as impurezas mais grosseiras saiam. Somente depois deste processo, a palha de milho é pirolisada e o biocarvão obtido é mantido em estufa ou em outros tipos de dessecadores (QU *et al.*, 2021).

A literatura revela que o biocarvão puro obtido por meio da pirólise da palha de milho geralmente possui relativamente pequena área de superfície específica, levando a um baixo desempenho de adsorção. Recentemente, um interesse crescente foi focado na ativação do biochar através de métodos físicos e químicos, a fim de desenvolver estruturas porosas para melhorar seu desempenho de adsorção (QU *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2023).

Para ativação física, o biocarvão geralmente é ativado em uma temperatura em torno de 900 °C com auxílio de vapor ou CO₂ (GODLEWSKA *et al.*, 2019). Comparativamente, a ativação química pode ser alcançada pela pirólise de mistura de precursores com ativadores químicos (por exemplo, KOH, K₂CO₃ e ZnCl₂) em temperaturas que variam de 400 a 900 °C (LI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2022; DU *et al.*, 2023).

Dentre esses ativadores químicos, o KOH tem extensas aplicações devido à sua propriedade intercalante eficaz e excelente ação catalítica na gaseificação de precursores (YANG *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2023), o que pode aumentar a eficiência e qualidade de formação de poros. A ativação de KOH foi importante não apenas para aumentar o número de grupos funcionais de biocarvão (LUO *et al.*, 2018; HARDIE *et al.*, 2016), mas também para aumentar o volume de poros e a área superficial porque a estrutura do biocarvão se molda com partículas cristalinas de KOH (QU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021).

A literatura mostra que os biocarvões de palha de milho, após a ativação química, apresentam uma estrutura microporosa melhor desenvolvida com tamanhos de partículas maiores. Os estudos isotérmicos demonstram que a adsorção segue os modelos de Langmuir e Sips (LI *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2023).

4.1.3. Biocarvão obtido da palha de arroz

A palha do arroz, em geral, é peneirada e, após isso, pirolisada, não necessitando de um tratamento prévio (YANG *et al.*, 2018). Na produção do biocarvão derivados da casca de arroz, estudos têm mostrado que o biocarvão produzido em temperaturas maiores, por volta de 600 a 700 °C têm maior capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos por causa de sua grande área de superfície, microporosidade e estrutura altamente aromática (LATTAO *et al.*, 2014; SRINIVASAN; SARMAH, 2015). Portanto, tornando viável sua aplicação como potenciais adsorventes no tratamento de águas residuais (PINGNATELLO *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2019; KEILUWEIT *et al.*, 2010; JIN *et al.*, 2016).

Adsorção de biochar a contaminantes orgânicos é potencializada com o aumento da aromaticidade do biochar, pois a maior quantidade de anéis aromáticos pode promover a aceitação de elétrons p-p, aumentando a capacidade do biocarvão de formar ligações p-p mais fortes com moléculas aromáticas (CHEN *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2014).

4.1.4. Biocarvão obtido de partes do coco

Antes de realizar a pirólise, as fibras de coco verde foram processadas em moinho industrial e secas em estufa a 80°C até atingirem o teor em torno de 9 a 12% de umidade - valor recomendado na literatura para a pirólise de biomassas (FIGUEIREDO, 2013; CHEN *et al.*, 2020). Após a secagem, as amostras foram cortadas e trituradas em moinho. Por fim, foi realizada a pirólise a 700°C (BISPO *et al.*, 2018; SELVARAJU; OCHIT, 2020).

A adsorção de compostos BTEX foi testada utilizando o biocarvão ativado obtido no processo de pirólise, apresentando bons resultados na remoção desses compostos. O teor de lignina no bagaço de coco é em torno de 35,45%. De acordo com a literatura, quanto maior o teor de lignina, melhor atividade adsorptiva dos biocarvões obtidos de biomassas (CRISAFULLY *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2020).

Como a lignina é composta por cadeias aromáticas, que fornecem maior estabilidade, a lignina não se decompõe em baixas temperaturas, com base nas análises termogravimétricas. O maior teor deste componente pode fornecer uma

explicação para a conservação da estrutura após a pirólise (CHEN *et al.*, 2016; ONOREVOLI *et al.*, 2018).

O processo de retenção, como um processo de redução de poluentes na água, revela-se satisfatório, indicando a possibilidade de usar este material para fins de remediação ambiental. O biocarvão obtido do coco apresenta alta porosidade, predominando microporos, que facilitam a ação com adsorvente (CRISAFULLY *et al.*, 2018; ONOREVOLI *et al.*, 2018).

4.2. PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO DE MATERIAL NÃO LIGNOCELULÓSICO

Neste item, será feita uma revisão da obtenção de biocarvão a partir do lodo de esgoto, que é um material não lignocelulósico.

4.2.1. Biocarvão obtido do lodo de esgoto

O biocarvão é produzido a partir de biomassas de lodo de esgoto. A amostra de lodo de esgoto é inicialmente seca ao ar e depois pulverizadas para um diâmetro de partícula menor. Após isso, é desidratado em temperatura pirolítica a 700 °C em uma mufla, sob fornecimento contínuo de N₂. A aplicação das amostras de biocarvão como adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos BTEX presentes nas águas contaminadas se mostra satisfatória, as amostras de biocarvão se mostram eficazes como materiais adsortivos (REGKOUZAS; DIAMADOPOULOS, 2019).

O biocarvão de lodo de esgoto tem potencial para ser um adsorvente eficaz e de baixo custo, fornecendo, ao mesmo tempo, uma solução viável e ecologicamente correta para a difícil tarefa de gerenciamento de lodo. Este biocarvão é rico em conteúdo mineral, tem uma estrutura altamente porosa e apresenta uma quantidade significativa de sítios de adsorção de superfície, grupos funcionais e íons catiônicos trocáveis. Como resultado, este produto pode efetivamente ser usado como um material adsortivo integrado no tratamento de águas residuais (LUMLEY *et al.*, 2014).

Embora os biocarvões de lodo de esgoto não tenham alto teor de cinzas, a julgar por sua composição, ainda assim se mostra eficaz, de acordo com a

literatura, como adsorventes para contaminantes orgânicos em água e águas residuais (ZIELINSKA; OLESZCZUK, 2015).

Em comparação com a matéria-prima lignocelulósica, o lodo de esgoto é rico em proteínas, que são úteis para formar diretamente biocarvões típicos dopados com nitrogênio, sem nenhuma modificação extra (BHADRA *et al.*, 2018; JUNG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2019). A presença de nitrogênio pode aumentar a interação doador-aceitador de elétrons π - π com anéis de benzeno, que são úteis para adsorção de compostos BTEX (LIAN *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2014).

O gerenciamento de lodo é uma das tarefas mais complicadas que estações de tratamento de águas residuais têm de lidar. As técnicas típicas de tratamento incluem digestão aeróbica/anaeróbica, incineração, compostagem, aterro e uso direto na agricultura (RIGBY *et al.*, 2016). Esses métodos podem não ser totalmente eficazes, devido à complexa estrutura físico-química do lodo, que leva a um tratamento parcial ou insuficiente e ameaça o ecossistema receptor (LUMLEY *et al.*, 2014).

Com isso, novos métodos de tratamento precisam ser investigados, a fim de reaproveitar o lodo como matéria-prima para várias técnicas, em vez de aplicá-lo diretamente para solos e possivelmente contaminá-los. O biocarvão advindo do lodo de esgoto tem várias propriedades benéficas, incluindo grande superfície específica área, alto teor de minerais inorgânicos, estrutura altamente porosa e vários grupos funcionais de superfície, o que o torna uma alternativa boa, mas econômica (CHA *et al.*, 2016).

4.3. FATORES QUE INFLUENCIAM NAS CARACTERÍSTICAS DO BIOCARVÃO

Aqui será abordado como os processos adotados na produção do biocarvão podem influenciar em suas características.

4.3.1. Obtenção do biocarvão pelo método hidrotérmico

O método hidrotérmico de transformação de biomassas também é chamado de pirólise úmida, na qual a biomassa é submersa em água em um recipiente forrado de Teflon e aquecida a uma temperatura variando de 120 °C

a 220°C por horas. O recipiente é selado para trabalhar em condições úmidas (PRASANMEDHA *et al.*, 2021). É um processo espontâneo e exotérmico, portanto, o carbono presente no produto inicial é distribuído uniformemente nos produtos finais também (SHI *et al.*, 2019).

O biocarvão produzido por este método é caracterizado por morfologia estrutural e presença de grupos funcionais. O biocarvão desenvolvido usando este método tem numerosas quantidades de grupos funcionais oxigenados que auxiliam segurando os poluentes que chegam (LI; SHAHABZI, 2015).

Além disso, o pré-tratamento da biomassa não é necessário, portanto, o consumo de energia é menor no método hidrotérmico. Embora o tratamento prolongado de biomassa neste método aumente a energia necessária, o rendimento ganho neste processo seria comparativamente mais alto do que outros processos (ZHOU *et al.*, 2017).

Uma limitação que deve ser notada é que o material derivado de métodos hidrotérmicos tem muito menos porosidade devido à temperatura mais baixa. Uma alternativa apontada na literatura é que o material seja submetido a tratamento térmico adicional à alta temperatura (LI; SHAHABZI, 2015).

O desenvolvimento da porosidade é realizado por tratamento sob atmosfera inerte na presença de agentes ativadores como NaOH, KOH ou H₃PO₄. A modificação de grupos funcionais e desenvolvimento de porosidade em biocarvão também depende do tipo de agentes ativadores e da temperatura de pirólise empregada (ROMERO-ANAYA *et al.*, 2014).

A literatura vem mostrando que o método hidrotérmico é econômico, conserva energia e é uma boa técnica alternativa para desenvolver biocarvões de várias biomassas (SHI *et al.*, 2019). A indução de porosidade do biocarvão derivado deste método pode ser realizada por tratamento físico e químico. A ativação física envolve o uso de CO₂ ou vapor de alta temperatura (800 – 900 °C), enquanto a ativação química envolve o uso de NaOH, KOH, H₃PO₄, ZnCl₂ em diferentes temperaturas em uma atmosfera de gás inerte (JAIN *et al.*, 2016).

4.3.2. Obtenção do biocarvão por meio de pirólise

Os métodos de produção incluem pirólise lenta ou rápida (WANG *et al.*, 2016). Os parâmetros do processo de produção (temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e pressão) de biocarvão têm um impacto

importante no seu rendimento, propriedades (amorfo ou poroso) e qualidade - forma, tamanho e composição química (TRIPATHI *et al.*, 2016).

A decomposição da biomassa geralmente ocorre durante o processo de decomposição primária a 200 – 500 °C. A pirólise da celulose envolve a conversão inicial de celulose em intermediários de celulose amorfa, que são então convertidos em carboidratos irregulares antes de se converterem em carbono aromático como produto final. A biomassa é convertida ao biocarvão por reações intramoleculares e intermoleculares. Com um aumento adicional de temperatura, os componentes da hemicelulose são transformados em substâncias lisas porosas, levando, assim, a um declínio nos grupos funcionais, por exemplo, grupos hidroxila e metoxi. (ZHAO *et al.*, 2018).

A lignina é o principal precursor do biocarvão na pirólise de biomassa, e possui uma estrutura altamente aromática, o que aumenta o rendimento do biocarvão. A taxa de perda de alta qualidade da celulose pode melhorar a estrutura porosa do biocarvão de pirólise. (SHI *et al.*, 2020). De acordo com a literatura, a pirólise em alta temperatura (600 °C) pode promover a condensação e aromatização do biocarvão. (WANG; WANG, 2019).

De acordo com a taxa de aquecimento, tempo de residência e método de aquecimento, a tecnologia de pirólise pode ser dividida em pirólise lenta, pirólise rápida, carbonatação instantânea e pirólise assistida por micro-ondas. Esses tipos de pirólise de biomassa e suas respectivas vantagens e desvantagens, juntamente com o rendimento do biocarvão, são resumidas de acordo com as literaturas (IRFAN *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2020).

Estudos mostram que a faixa de temperatura da pirólise lenta é de 400 a 600 °C, o tempo de residência é longo (várias horas a vários dias) e a taxa de aquecimento é baixa (WANG *et al.*, 2016). De acordo com a literatura, a pirólise lenta, aplicada na produção de biocarvão, é o melhor método de pirólise, com estudos mostrando rendimento de biocarvão de 30-60% e a área de superfície específica é < 400 m²/g. (WANG; WANG, 2019).

A pirólise rápida é geralmente realizada a uma temperatura de 450 – 600 °C, com uma alta taxa de aquecimento (≥ 200 °C/min) e um tempo de residência mais curto (vários segundos) do que a da pirólise lenta. Este processo ocorre durante um curto período de tempo, de modo que os efeitos do calor e da

transferência de massa e outros fatores desempenham papéis principais no produto rendimento e eficiência do processo (IRFAN *et al.*, 2016).

Li *et al.*, 2019 estudaram o comportamento da pirólise rápida e a distribuição de produtos de dois combustíveis típicos de biomassa costeira (alcachofras e juncos) usando um tubo de sedimentação. Os resultados mostraram que uma alta taxa de aquecimento pode superar a resistência à transferência de calor e massa e acelerar a degradação de ligações covalentes. Essas condições operacionais de pirólise rápida foram favoráveis a um baixo rendimento de biocarvão (10 – 20%). O baixo valor calórico e alto teor de oxigênio do biocarvão obtido por pirólise rápida podem ser causados pelo curto tempo de residência.

4.3.3. Influência da temperatura pirolítica

A temperatura durante a pirólise é o fator mais importante que afeta a condensação aromática e a aromaticidade do biocarvão. É um parâmetro importante na produção e determina as propriedades físico-químicas resultantes. Vários estudos descobriram que o conteúdo da estrutura do anel aromático fundido no biocarvão aumenta com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto o conteúdo da estrutura do anel não aromático instável diminui tanto em tamanho quanto em quantidade (ZHENG *et al.*, 2020).

Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise, o conteúdo de hemicelulose, celulose, lignina, proteína, polissacarídeo, e outras macromoléculas no resíduo sólido, diminuem, e a polaridade do biocarvão também diminui e anéis aromáticos separados começam a se formar. Zhang *et al.*, 2020 descobriram que a temperatura de pirólise desempenhou um papel significativo nas propriedades do biocarvão que foram positivamente correlacionadas com o teor de carbono, teor de cinzas, pH, rugosidade da superfície e condutividade.

De acordo com a literatura, em geral, a temperatura de pirólise afeta a área superficial, pH, teor de carbono, carga superficial, estabilidade, fração volátil e outras propriedades físico-químicas. O biocarvão produzido a uma temperatura relativamente baixa tem alta acidez, polaridade, baixo teor aromático e hidrofobicidade (LENG; HUANG, 2018).

Com um aumento da temperatura do processo, grupos funcionais ácidos (por exemplo, $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$) e o rendimento de biocarvão diminui, ou seja, os grupos funcionais alcalinos, o pH e o teor de cinzas no biocarvão aumentam. A área de superfície do biocarvão também aumenta com a liberação de voláteis da biomassa. Sem considerar o tipo de matéria-prima utilizada, o desenvolvimento de uma microestrutura de biocarvão e o aumento da área superficial têm sido amplamente observados com uma temperatura de pirólise aumentada (LIU *et al.*, 2020).

Quando a temperatura aumenta ainda mais ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), o número de poros pode ser reduzido pelo ordenamento da estrutura, expansão dos poros e/ou fusão de poros adjacentes, enquanto alguns poros podem ser bloqueados pelo amolecimento e fusão das cinzas. (LIU *et al.*, 2020).

O bloqueio de microporos também leva a uma redução na área de superfície. Além disso, a transformação da estrutura de carbono amorfo para uma estrutura microcristalina de grafite também pode resultar em uma superfície com área reduzida. Em altas temperaturas, a biomassa é convertida em materiais gasosos, reduzindo assim a produção de biocarvão (MANDAL *et al.*, 2017).

Mafu *et al.*, 2017 chegaram a conclusões semelhantes depois de estudar a composição química e mudanças estruturais que ocorreram após a pirólise de três biomassas lignocelulósicas. Considerando a viabilidade econômica, e de acordo com a natureza e o tipo de matéria-prima, uma temperatura de entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ é mais adequada para a produção de biocarvão.

Tabela 1: Efeitos da temperatura de pirólise no biocarvão da cana de açúcar.

Propriedade	573 K	673 K	773 K
Teor de cinzas (%)	$4,08 \pm 0,21$	$4,17 \pm 0,13$	$4,23 \pm 0,17$
pH	$4,97 \pm 0,12$	$5,93 \pm 0,17$	$6,12 \pm 0,15$
Área superficial (m^2/g)	$224,07 \pm 3,77$	$291,37 \pm 3,02$	$361,77 \pm 4,07$
Total de grupos básicos (mmol/g)	$0,28 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,03$

Fonte: adaptado de Mubarik *et al.*, 2016.

4.3.4. Influência da taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento tem um impacto marcante no rendimento do biocarvão e também pode ajustar a porosidade e a área de superfície do biocarvão. Em uma taxa de aquecimento relativamente baixa, a decomposição da biomassa é minimizada durante o processo de decomposição secundária, o que aumenta o rendimento do biocarvão. Uma taxa de aquecimento relativamente baixa é mais benéfica para a formação de estruturas aromáticas no biocarvão do que uma alta taxa de aquecimento (LENG; HUANG, 2018).

Uma baixa taxa de aquecimento também é benéfica para a retenção da complexidade estrutural. Enquanto isso, a pirólise de biomassa sob uma alta taxa de aquecimento pode produzir grandes quantidades de produtos líquidos e minimizar a produção de biocarvão. A perda da complexidade estrutural ocorre devido à fusão local, transição de fase e inchaço da estrutura celular sob uma alta taxa de aquecimento (CHENG; LI, 2018).

Zeng *et al.* 2015 estudaram as características de pirólise da madeira de faia sob uma temperatura de pirólise de 600 – 2000 °C e uma taxa de aquecimento de 5 – 450 °C/s, em que uma taxa de aquecimento diminuída e uma temperatura aumentada resultaram em tecidos carbonizados, tornando-se cada vez mais ordenados. Os autores também descobriram que o volume de poros e a área superficial primeiro aumentaram e depois diminuíram com o aumento da taxa de aquecimento.

Com relação ao rendimento do biocarvão, Aboulkas *et al.*, 2017 e Intani *et al.*, 2016 relataram que está negativamente relacionado com a temperatura e que também é afetado pela taxa de aquecimento, quanto menor a taxa de aquecimento, melhor o rendimento.

4.3.5. Influência do tempo de residência

De acordo com a literatura, o tempo de isolamento térmico na temperatura alvo de pirólise desempenha um papel crucial na eficiência da carbonização, especialmente quando o limite de transferência de calor não pode ser ignorado. Um longo tempo de residência e uma temperatura relativamente baixa são condições ideais para obter um alto rendimento do biocarvão. Quanto mais biocarvão carbonizado houver, menos instável será a matéria orgânica (YAASHIKAA *et al.*, 2019).

4.3.6. Influência dos métodos de ativação do biocarvão

Alguns exemplos de produção de biocarvão por meio de métodos de ativação são: o tratamento de vapor, bases, ácidos, materiais carbonáceos, óxidos metálicos, compostos orgânicos, minerais argilosos e microorganismos.

A ativação física pode melhorar a estrutura dos poros e o volume de biocarvão. Além disso, as propriedades químicas da superfície (por exemplo, polaridade, grupos funcionais e hidrofobicidade) são aprimoradas pela ativação física, que não requer reagentes químicos, pois não é expansivo, necessitando de um processo simples (INTANI *et al.*, 2016).

A ativação física do biocarvão inclui principalmente ativação de vapor e ativação de gás (PANDEY *et al.*, 2020). Durante a ativação por vapor, o oxigênio nas moléculas de água é trocado com o carbono na superfície do biocarvão para formar óxidos de superfície e hidrogênio (YAASHIKAA *et al.*, 2019). Durante a ativação do gás, os compostos voláteis são eliminados e os poros são dilatados.

A ativação química do biocarvão envolve tratamento com reagentes químicos. Os reagentes comumente usados incluem ácidos (por exemplo, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 e H_3PO_4), bases (por exemplo, NaOH , KOH e K_2CO_3), oxidantes, como H_2 , O_2 e KMnO_4 (JIANG *et al.*, 2018).

A temperatura de operação de ativação química é relativamente baixa e o tempo necessário é curto comparado com a ativação física. No entanto, os custos econômicos são altos para a ativação química. Entre os métodos de ativação química métodos, o tratamento com ácido pode melhorar as características dos poros do biochar, incluindo a porosidade e a área de superfície, possivelmente porque o ácido pode remover algumas impurezas da superfície. (YAASHIKAA *et al.*, 2019).

Além disso, o tratamento com ácido pode aumentar ou introduzir muitos grupos funcionais ácidos na superfície do biocarvão (WU *et al.*, 2018). Por exemplo, H_3PO_4 pode decompor aromático e estruturas alifáticas de biomassa, e formam fosfato/polifosfato, pontes cruzadas para evitar contração ou encolhimento durante o desenvolvimento dos poros (CHEN *et al.*, 2019).

A oxidação com HNO_3 demonstrou levar à degradação da parede microporosa, resultando em uma redução da área da superfície devido à sua corrosividade (JIN *et al.*, 2018). Igual à ativação ácida, o tratamento alcalino pode

melhorar a alcalinidade na superfície do biocarvão e alterar a estrutura porosa do biocarvão. Por exemplo, a ativação alcalina usando NaOH e KOH pode aumentar a basicidade da superfície e o teor de oxigênio. O NaOH e o KOH também podem dissolver as cinzas e condensar matéria orgânica (como celulose e lignina) para promover a ativação subsequente (RAJAPAKSHA *et al.*, 2016).

4.4. ADSORÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS BTEX

Os compostos orgânicos comumente encontrados em efluentes produzidos são, principalmente, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), porque esses compostos representam ameaça à saúde e ameaças ecológicas. O benzeno, em particular, é cancerígeno. Os outros compostos podem levar a problemas hepáticos e renais (COSTA *et al.*, 2011).

Métodos de tratamento como adsorção, oxidação química, ar decapagem e tratamento biológico têm sido usados para a remoção de BTEX de águas residuais (NOURMORADI; NIKAEEN; KHIADANI, 2012). A adsorção é um dos métodos mais eficientes e comumente usados para tratar BTEX de fontes aquosas, pois é possível recuperar o adsorvente e adsorvato (AIVALIOTI *et al.*, 2012).

Os adsorventes mais usados são carvões ativados feitos de lignina. Esses carbonos normalmente têm poros largos e distribuições de tamanho com a maioria dos poros no microporosos (SEIFI *et al.*, 2019).

O biocarvão tem boa estrutura microporosa e pode ser usado como um adsorvente para remover poluentes na água. Alguns pesquisadores observaram uma relação entre a área de superfície do biocarvão e a capacidade de adsorção de poluentes. Quanto maior o número de poros, mais poluentes podem ser absorvidos (YAASHIKAA *et al.*, 2019).

Uma área de superfície maior melhora a adsorção, embora outros fatores também devam ser considerados no processo de adsorção, como índices de polaridade e aromaticidade. Chen *et al.* (2016), avaliaram processos de adsorção usando biocarvão de resíduos vegetais e descobriram que a adsorção aumentou com diminuição da polaridade e aumento da aromaticidade dos resíduos do material.

García *et al.* (2004) estudaram a influência da química composição da superfície de carvões ativados na adsorção de BTEX e concluiu que estes

compostos podem interagir com a superfície de o carvão vegetal segundo mecanismos que envolvem a interação de regiões ricas em elétrons do adsorvente com os elétrons dos compostos aromáticos (interações p-p). Essas interações foram favorecidas pelos comportamentos químicos semelhantes da superfície adsorvente e o adsorvato.

Mudanças em suas propriedades físicas podem afetar a remoção de poluentes. Grupos funcionais de superfície também afetam a capacidade de adsorção do biocarvão. O aumento de grupos hidroxila, carboxila e amino na superfície do biocarvão poderia fornecer mais sítios de ligação para poluentes e aumentar o força motriz para a adsorção de poluentes ao biocarvão, como atração eletrostática, ligação de hidrogênio, complexação de superfície e troca iônica (YAASHIKKA *et al.*, 2019).

De acordo com a literatura, a modelagem de adsorção de compostos BTEX possui correlações mais altas para o Modelo de Langmuir em comparação com os outros modelos testados. Estudos mostram que o modelo de taxa de pseudo segunda ordem tem um melhor ajuste à cinética de adsorção (BEDIN *et al.*, 2016).

Estudos indicam que as capacidades de adsorção de BTEX aumentam com um aumento nas suas concentrações iniciais. Esse fenômeno pode ser devido ao aumento da força motriz entre os compostos BTEX e os sítios ativos dos adsorventes em concentrações mais altas. A quantidade de sítios ativos de adsorção tende a ser proporcional à área de superfície específica (SEIFI *et al.*, 2011).

Experimentos realizados por Zheng *et al.*, 2016, sugerem que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura e também das concentrações iniciais de BTEX. Comparado com os outros compostos, o tolueno tem um menor tamanho, que torna mais fácil para suas moléculas se difundirem em mais microporos para que ocorra o processo de adsorção. (VALDERRAMA *et al.*, 2017)

Quanto à influência da temperatura, estudos têm mostrado que há um aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio à medida que a temperatura aumenta (ZHENG *et al.*, 2016). Além disso, segundo Rodriguez e Linares (2015), moléculas de água ligadas ao carbono com grupos de oxigênio de superfície através de ligações de hidrogênio podem causar impedimento estérico à

adsorção de compostos aromáticos pelos adsorventes. Este impedimento estérico pode ser reduzido a uma temperatura elevada, observando-se, portanto, um aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio.

A literatura tem revelado que o aumento dos grupos funcionais contendo oxigênio tende a melhorar a capacidade de adsorção. Resultados semelhantes foram observados por Daifullah *et al.* (2013). A explicação para o aumento na capacidade de adsorção BTEX pode ser devido ao mecanismo doador-aceitador de elétrons π - π entre o grupo funcional contendo oxigênio, como grupos carboxílicos e grupos COOR, e os anéis de benzeno. Os grupos funcionais contendo oxigênio atuam como doadores de elétrons e o anel aromático do BTEX atua como um receptor de elétrons, respectivamente (LU; SU; HU, 2018).

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, fica evidente que o biocarvão é influenciado pela matéria-prima de biomassa e parâmetros de pirólise, podendo ser produzido com biomassas lignocelulósicas e não lignocelulósicas. Quando obtido por lignocelulósicas, observa-se que quanto maior o teor de lignina, melhor a adsorção de compostos orgânicos (BTEX) em águas residuais.

Já o biocarvão de materiais não lignocelulósicos, como o lodo de esgoto, não tem um alto teor de cinzas devido a sua composição, além disso, por ser um material rico em proteínas, tende a formar diretamente biocarvões dopados com nitrogênio (N), aumentando a interação doador-aceitador de elétrons π - π com anéis de benzeno, que são úteis para a adsorção.

As condições de pirólise impactam diretamente nas características do adsorvente resultante e devem ser cuidadosamente avaliadas ao projetar um adsorvente à base de carbono, pois pode afetar diretamente a capacidade de adsorção dos poluentes. Dentre as condições que influenciam, tem-se a temperatura de pirólise (em geral, maiores temperaturas possuem melhores resultados), taxa de aquecimento, tempo de residência. Quanto à taxa de aquecimento, foi possível perceber que menores taxas de aquecimento, apesar de demorarem mais, possuem maior eficiência no processo de produção do biocarvão.

Além disso, vale salientar que a adsorção de BTEX é favorecida pela diminuição da solubilidade do biocarvão e aumento do peso molecular. Há, também, uma relação direta entre a área de superfície do biocarvão e a capacidade de adsorção de poluentes, pois, quanto maior o número de poros, mais poluentes podem ser absorvidos.

REFERÊNCIAS

ABDELHAFEZ, A. A. LI, J. Removal of PB(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 61, p. 367 - 375, 2022.

ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; EL ACHABY, M.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; ELHARFI, K. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresourcing Technologies**, v. 243, p. 400 – 408, 2017.

AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2013.

AIVALIOTI, M.; PAPOULIAS, P.; KOUSAITI, A.; GIDARAKOS, E. Adsorption of BTEX, MTBE, and TAME on natural and modified diamite. **Hazardous Materials**, v. 207 - 208, p. 117 - 127, 2012.

ALINGER, Norman L. **Química Orgânica**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC [s.d.]; 1976.

ALMEIDA, I.L.S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa oleífera para BTEX em amostras aquosas**. Dissertação (Mestrado). Química. Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2010.

ALVES, B. S. **Levantamento de informações sobre técnicas de biorremediação da contaminação de solos e aquíferos por derramamento de gasolina**. Tese (Especialização em Gestão Ambiental em Municípios) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 88, 2014.

ANJUM, H.; JOHARI, K.; GNANASUNDARAM, N.; GANESAPILLAI, M.; ARUNAGIRI, A.; REGUPATHI, I.; THANABALAN, M. A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEX) from wastewater using carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 1005 – 1025, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.105>.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; ALMEIDA, V. C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476 – 484, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.099>.

BHADRA, B. N.; SONG, J. Y.; LEE, S. K.; HWANG, Y. K.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of aromatic hydrocarbons from water over metal azolate

framework-6-derived carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1069 – 1077, 2018.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J. K.; SHIN, M. C.; PARK, Y. K. Production and utilization of biochar: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1 - 15, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.

CHEN, B.; YUAN, M.; LIU, H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. **Journals of Hazardous Materials**, v. 188, p. 436 - 442, 2016.

CHEN, C.; GENG, X.; HUANG, W. Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 941 – 952, 2019.

CHEN, D. WANG, H. ZHANG, J. RINKLEBE, J. LI, J. ZHENG, L. SHAHEEN, S. M. WANG, S. L. WU, W. OK, Y. S. Coconut-fiber biochar reduced the bioavailability of lead but increased its translocation rate in rice plants: Elucidation of immobilization mechanisms and significance of iron plaque barrier on roots using spectroscopic techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 2020.

CHENG, F.; LI, X. Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. **Catalysts**, v. 8, p. 346, 2018.

CHENG, H.; JI, R.; BIAN, Y.; JIANG, X.; SONG, Y. From macroalgae to porous graphitized nitrogen-doped biochars – using aquatic biota to treat polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated water. **Bioresource Technology**, v. 303, 2020.

CLOUGH, Stephen R. **Enciclopédia de Toxicologia**. 2º ed, 2005.

CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, nº 59, 2019, João Pessoa, Adsorção de Corantes em Argilas do Sudoeste do Estado de Goiás. Jataí.

COSTA, A. S.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; LUCAS, S. C. O.; MACIEL, S. T. A.; WISNIEWSKI, A.; ALEXANDRE, M. R. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. **Bioresourcing Technologies**, v. 105, p. 31 – 39, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.096>.

CRISAFULLY, R.; MILHOME, M. A. L.; CAVALCANTE, R. M., SILVEIRA, E.; DE KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. **Bioresourcing Technologies**, v. 99, p. 4515 - 4519, 2008.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids Surf. A Physicochemistry Engennering Aspect*, v. 214, p. 181 – 193, 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00392-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00392-8).

DU, C. WANG, L. LI, N. LIU, Y. WANG, Y. LI. X. A novel role of various hydrogen bonds in adsorption, desorption, desorption and co-adsorption of PPCPs on corn straw-derived biochars. **Science of the Total Environment**, v.861, 2023.

ELMORSI, T. M. Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. **Journal of Environmental Protection**, v. 2, p. 817 – 827, 2011.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Biocarvão feito com resíduos é testado como condicionador de solo**, 2017. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/28595289/biocarvao-feito-com-residuos-e-testado-como-condicionador-de-solo>>. Acesso em: 01 fev.2023.

FUNG, Y. H.; HAN, J.; TAM, N. F. Y.; CHEN, J.; CHAN, S. M. N.; CHEUNG, S. G.; ZHOU, H. C.; LO, C. M.; MA, Y. Different sorption behaviours of pyrene onto polyethylene microplastics in a binary system with water and a ternary system with water and sediment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 30, 2023.

GIMENEZ, N. L. **Avaliação do sistema de tratamento de efluentes industriais através da determinação do grupo BTEX, via Cromatografia a Gás/SPME (Micro Extração em Fase Sólida)**. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 183, 2004.

GODLEWSKA, P.; SIATECKA, A.; KONCZAK, M.; OLESZCZUK, P. Adsorption capacity of phenanthrene and pyrene to engineered carbon-based adsorbents produced from sewage sludge or sewage sludge-biomass mixture in various gaseous conditions. **Bioresource Technologies**. v. 280, p. 421 – 429, 2019.

GUEDES, C.D. **Coagulação e floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada**. Tese (doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2014.

HARDIE, A. G. GORGENS, J. KNOERZE, J. CARRIER, M. URAS, U. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24 - 32, 2016.

HI, Y.; HU, H.; REN, H. Dissolved organic matter (DOM) removal from biotreated coking wastewater by chitosan-modified biochar: adsorption fractions and mechanisms. **Bioresourcing Technologies**, v. 297, 2020.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil Novembro 2015.** Disponível em: <http://www.downloads.ibge.gov.br/downloads_estatisticas.htm>. Acesso em 02 de fev. de 2023.

INTANI, K.; LATIF, S.; KABIR, A. K. M. R.; MÜLLER, J. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves. **Bioresourcing Technologies**, v. 218, p. 541 – 551, 2016.

IRFAN, M.; CHEN, Q.; YUE, Y.; PANG, R.; LIN, Q.; ZHAO, X.; CHEN, H. Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. **Bioresourcing Technologies**, v. 211, p. 457 – 463, 2016.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 282, p. 789 – 805, 2016.

JIANG, Z.; LI, J. J.; JIANG, D.; GAO, Y.; CHEN, Y. K.; WANG, W.; CAO, B.; TAO, Y.; WANG, L.; ZHANG, Y. Removal of atrazine by biochar-supported zero-valent iron catalyzed persulfate oxidation: reactivity, radical production and transformation pathway. **Environmental Researches**, v. 184, 2020.

JIN, J.; LI, S.; PENG, X.; LIU, W.; ZHANG, C.; YANG, Y.; HAN, L.; DU, Z.; SUN, K.; WANG, X. HNO₃ modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution. **Bioresourcing Technologies**, v. 256, p. 247 – 253, 2018.

JUNG, K. W.; JEONG, T. U.; KANG, H. J.; AHN, K. H. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. **Bioresourcing Technologies**, v. 211, p. 108 – 116, 2016.

KALAM, S.; ABU-KHAMSIN, S. A.; KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S. M. S.; NORRMAN, K.; MAHMOUD, M.; PATIL, S. Adsorption Mechanisms of a Novel Cationic Gemini Surfactant onto Different Rocks. **Energy & Fuels**, v. 36, p. 5737 – 5748, 2022.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar). **Environmental Science Technologies**, v. 44, p. 1247 - 1253, 2010.

KUAN, W. F.; CHANG, F. Y.; CHANG, J. J.; KUO, H. C.; HSIEH, C. H.; SU, J. F.; CHEN, C. L. Building high-capacity mesoporous adsorbents for fluoride removal through increased surface oxygen anions using organogel-assisted synthesis. **Journal of Cleaner Production**, v. 401, 2023.

KUMAR, A.; SAINI, K.; BHASKAR, T. Advances in design strategies for preparation of biochar based catalytic system for production of high value chemicals. **Bioresourcing Technologies**, v. 299, 2020.

LANMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221 – 2295.

LATTAO, C.; CAO, X. Y.; MAO, J. D.; SCHMIDT-ROHR, K.; PIGNATELLO, J. J. Influence of molecular structure and adsorbent properties on sorption of organic compounds to a temperature series of wood chars. **Environmental Science Technologies**, v. 48, p. 4790 - 4798, 2014.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. **Earthscan**, p. 405, 2019.

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. **Bioresourcing Technologies**, v. 270, p. 627 – 642, 2018.

LI, D.C.; JIANG, H. The thermochemical conversion of non-lignocellulosic biomass to form biochar: a review on characterizations and mechanism elucidation. **Bioresource Technology**. v. 246, p. 57–68, 2017.

LI, R.; SHAHABZI, A. A review of hydrothermal carbonisation of carbohydrates for carbon spheres preparation. **Trends Renewable Energy**, v. 1, p. 43 – 56, 2015.

LI, Y.; TSEND, N.; LI, T. K.; LIU, H. Y.; YANG, R. Q.; GAI, X. K.; WANG, H. P.; SHAN, S. D. Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals. **Bioresource Technology**. v. 273, p. 136 – 143, 2019.

LI, Y.; XING, B.; DING, Y.; HAN, X.; WANG, S. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. v. 312, 2020.

LIN, H. S.; HUANG, C. Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solution by Macroporous Resins. **Journal of Hazardous Material**, v. 70, p. 21 – 37, 2016.

LIU, B. GAO, B. GUAN, D. X. WANG, J. ZHOU, S. CHEN, T. LI, Y. ZHANG, Z. Qualitative and quantitative analysis for Cd²⁺ removal mechanisms by biochar composites from co-pyrolysis of corn straw and fly ash. **Chemosphere**, v. 330, 2023.

LIU, B.; GUO, W.; WANG, H.; SI, Q.; ZHAO, Q.; LUO, H.; REN, N. B-doped graphitic porous biochar with enhanced surface affinity and electron transfer for efficient peroxydisulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 396, 2020.

LUMLEY, N. P.; RAMEY, D. F.; PRIETO, A. L.; BRAUN, R. J.; CATH, T. Y.; PORTER, J. M. Techno-economic analysis of wastewater sludge gasification: a decentralized urban perspective. **Bioresourcing Technologies**, v. 161, p. 385 - 394, 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.022>.

LUO, J.; LI, X.; GE, C.; MÜLLER, K.; YU, H.; HUANG, P.; LI, J.; TSANG, D. C. W.; BOLAN, N. S.; RINKLEBE, J.; WANG, H. Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems. **Bioresourcing Technologies**, v.263, p. 385 – 392, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.022>.

MAFU, L. D.; NEOMAGUS, H. W. J. P.; EVERSON, R. C.; STRYDOM, C. A.; CARRIER, M.; OKOLO, G. N.; BUNT, J. R. Chemical and structural characterization of char development during lignocellulosic biomass pyrolysis. **Bioresourcing Technologies**, v. 243, p. 941 – 948, 2017.

MANDAL, S.; SARKAR, B.; IGALAVITHANA, A. D.; OK, Y. S.; YANG, X.; LOMBI, E.; BOLAN, N. Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: influence of feedstock materials and biochar properties. **Bioresourcing Technologies**, v. 246, p. 160 – 167, 2017.

MORIYAMA, I. N. H.; PINTO, V. R. S.; SANTANA, L. G.; PINTO, A. C.; POLDI, R. M. V.; ALMEIDA, I. M. Prevenção da exposição ocupacional ao benzeno em trabalhadores de postos de revenda de combustíveis: a experiência do estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, 2017.

NOBRE, R.C.M., ROTUNNO FILHO, O.C., MANSUR, W.J., NOBRE, M.M.M., COSENZA, C.A.N. (2007). Groundwater Vulnerability and Risk Mapping Using GIS, Modeling and a Fuzzy Logic Tool. **Journal of Contaminant Hydrology**, 94: 277-292.

NOGUEIRA, D. A. **Otimização das condições de adsorção de compostos BTEX em água pela vermiculita expandida e hidrofobizada, usando SPME - GC/FID como método de acompanhamento.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

NOROUZBAHARI, S.; LIGHVAN, Z. M.; GHADIMI, A.; SADATNIA, B. ZIF-8@Zn-MOF-74 core-shell metal-organic framework (MOF) with open metal sites: Synthesis, characterization, and gas adsorption performance. **Fuel**, v. 339, 2023.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A.O. **Fundamentos de Toxicologia**. 4ª edição. São Paulo: Atheneu Editora, p. 685, 2014.

ONORVOLI, B. TOMASINI, D. OLIVEIRA, D. S. CAMARÃO, E. B. SCHNEIDER, J. K. BISPO, M. D. MACIEL, G. P. SCHENA, T. JACQUES, R. A. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, p.2743 - 2750, 2018.

PERUZZO, Francisco Miragaia; CANTO, Eduardo Leite. **Química na Abordagem do Cotidiano**, Ed. Moderna, vol.1, 2008.

PINGNATELLO, J. J.; KWON, S.; LU, Y. F. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids. **Environmental Science Technologies**, v. 40, p. 7757 - 7763, 2016.

QU, J.; WANG, Y.; TIAN, X.; JIANG, Z.; DENG, F.; TAO, Y.; JIANG, Q.; WANG, L.; ZHANG, Y. KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium (VI) and naphthalene from water: affecting factors, mechanisms and reusability exploration. **Journal of Hazard Materials**, v. 401, 2021.

QU, J.H.; AKINDOLIE, M. S.; FENG, Y.; JIANG, Z.; ZHANG, G. S.; JIANG, Q.; DENG, F. X.; CAO, B.; ZHANG, Y. One-pot hydrothermal synthesis of NaLa(CO₃)₂ decorated magnetic biochar for efficient phosphate removal from water: kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and reusability exploration. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, 2020.

RAJAPAKSHA, A. U.; CHEN, S. S., TSANG, D. C. W.; MING, Z.; VITHANAGE, M.; MANDAL, S.; GAO, B.; BOLAN, N. S.; YONG, S. O. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. **Chemosphere**, v. 148, p. 276 – 291, 2016.

RIGBY, H.; CLARKE, B. O.; PRITCHARD, D. L.; MEEHAN, B.; BESHAN, F.; SMITH, S. R.; PORTER, N. A. A critical review of nitrogen mineralization in biosolids-amended soil, the associated fertilizer value for crop production and

potential for emissions to the environment. **Science Total Environmental**, v. 541, p. 1310 - 1338, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j>.

RODRIGUES, L. A.; da SILVA, M. L. C. P.; ALVAREZ-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. D. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 49 – 57, 2011.

RODRIGUEZ, J. F.; LINARES, S. A. **Chemistry and Physics of Carbon: a Series of Advances**. Marcel Dekker, Inc, 2015.

ROMERO-ANAYA, A. J.; OUZZINE, M.; LILLO-RODENAS, M. A.; LINARES-SOLANO, A. Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes. **Carbon**, v. 68, p. 296 – 307, 2014.

SELVARAJU, A. OCHIT, D. Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and biochar characteristics. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 575 - 583, 2020.

SILVA, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G. N.; AZIMI, A. A.; FARHADI, F.; NAZMARA, S. Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 219, p. 443–457, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0719-z>.

SHI, Y.; LIU, G.; WANG, L.; ZHANG, H. Activated carbons derived from hydrothermal impregnation of sucrose with phosphoric acid: remarkable adsorbents for sulfamethoxazole removal. **RSC Advances**, v. 9, p. 17841 – 17851, 2019.

SOUZA, R.S. **Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)**. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, SP, 2013.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K. Characterisation of agricultural waste-derived biochars and their sorption potential for sulfamethoxazole in pasture soil: aspectroscopic investigation. **Science Total Environtamental**, v. 502, p. 471 - 480, 2015.

TAVARES, G.I. **Substituição e tratamento do xileno usado em técnicas histológicas**. 2019. Disponível em: <<https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/678/2019/07/trabalhosxi-B.pdf>>. Acesso em 01 fev. 2023.

THANG, P. Q.; JITAE, K.; GIANG, B. L.; VIET, N. M.; HUONG, P.T. Potential application of chicken manure biochar towards toxic phenol and 2,4-dinitrophenol in wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 251, 2019.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable Sustainable Energy Review**, v. 55, p. 467 – 481, 2016.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Integrated Risk Information System (IRIS)**. Toluene, 2005. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0118.html>>. Acessado em: 25/01/2023.

WANG, H. TENG, H. XU, J. SHENG, L. Study on treatment of city tail water by constructed wetland with corn straw biochar substrate. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, 2022.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002 – 1022, 2019.

WANG, S.; RU, B.; LIN, H.; DAI, G.; WANG, Y.; LUO, Z. Kinetic study on pyrolysis of biomass components: a critical review. **Current Organic Chemistry**, v. 20, p. 1 – 2, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to benzene: a major public health concern**. Geneva: Preventing disease through healthy environments, 2010.

XIE, M. X.; CHEN, W.; XU, Z. Y.; ZHENG, S.; ZHU, D. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 187 - 194, 2014.

XU, X. Y.; ZHENG, Y. L.; GAO, B.; CAO, X. D. N-doped biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of CO₂ and reactive red. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 564 – 572, 2019.

YAASHIKAA, P. R.; SENTHIL KUMAR, P.; VARJANI, S. J.; SARAVANAN, A. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. **Bioresourcing Technologies**, v. 292, 2019.

YANG, K.; JIANG, Y.; YANG, J.; LIN, D. Correlations and adsorption mechanisms of aromatic compounds on biochars produced from various biomass at 700 °C. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 64–70, 2018.

YANG, W.; WANG, Y.; SHANG, J. Y.; LIU, K. S.; SHARMA, P.; LIU, J.; LI, B. G. Antagonistic effect of humic acid and naphthalene on biochar colloid transport in saturated porous media. **Chemosphere**, v. 189, p. 556 – 564, 2017.

YANG, X. D.; WAN, Y. S.; ZHENG, Y. L.; HE, F.; YU, Z. B.; HUANG, J.; WANG, H. L.; OK, Y. S.; JIANG, Y. S.; GAO, B. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 608 – 621, 2019.

ZENG, K.; MINH, D. P.; GAUTHIER, D.; WEISS-HORTALA, E.; NZIHO, A.; FLAMANT, G. The effect of temperature and heating rate on char Properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresourcing Technologies**, v.182, p. 114 – 119, 2015.

ZHANG, M.; SHU, L.; SHEN, X. F.; GUO, X. Y.; TAO, S.; XING, B. S.; WANG, X. L. Characterization of nitrogen-rich biomaterial-derived biochars and their sorption for aromatic compounds. **Environmental Pollution**, v. 195, p. 84 – 90, 2014.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; YUAN, X.; LI, Y.; HAN, L. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. **Bioresourcing Technologies**, v. 296, 2020.

WU, F.; ZHAO, T.; YAO, Y.; LI, D.; ZHANG, C.; GAO, B. Facile low-temperature one-step synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for Ag(I) and Pb(II). **Science Total Environmental**, v. 640, p. 73 – 79, 2018.

ZHANG, C. SUO, F. WU, H. SUN, R. YIN, S. YU, X. LI, Y. Preparation and characterization of biochar derived from co-pyrolysis of *Enteromorpha prolifera* and corn straw and its potential as a soil amendment. **Science of the Total Environment**, v. 798, 2021.

ZHENG, J.; WANG, K.; LIANG, Y.; ZHU, F.; WU, D.; OUYANG, G. Application of ordered mesoporous carbon in solid phase microextraction for fast mass transfer and high sensitivity. **Chemistry Community**, v. 52, p. 6829 – 6832, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC02548J>.

ZHENG, X.; ZHOU, Y.; LIU, X.; FU, X.; PENG, H.; LV, S. Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse. **Bioresourcing Technologies**, v. 297, 2020.

ZIELINSKA, A.; OLESZCZUK, P.; CHARMAS, B.; SKUBISZEWSKA-ZIE, J.; PASIECZNAPATKOWSKA, S. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 201 - 213, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01>.