



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE**

**OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO ATRAVÉS DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS PARA REMOÇÃO  
DE AZUL DE METILENO**

**BRUNO LUAN PECORARI BRITZ**

Foz do Iguaçu-PR  
2024



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE**

**OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO ATRAVÉS DOS RESÍDUOS POLIMÉRICOS PARA REMOÇÃO  
DE AZUL DE METILENO**

**BRUNO LUAN PECORARI BRITEZ**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador(a): Prof.(a) Dr.(a) Caroline da Costa Silva Gonçalves

Foz do Iguaçu-PR  
2024

## Página reservada da ficha catalográfica

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - CENTRAL

B862

Britez, Bruno Luan Pecorari.

Obtenção de biocarvão através de resíduos poliméricos para remoção de Azul de Metileno / Bruno Luan Pecorari Britez. - Foz do Iguaçu, 2024.  
80 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2024.

Orientadora: Caroline da Costa Silva Gonçalves.

1. Filtro de cigarro. 2. Poliestireno expandido. 3. Adsorção. 4. Corantes. I. Gonçalves, Caroline da Costa Silva. II. Título.

CDU 544:502

# OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO ATRAVÉS DOS RESÍDUOS POLIMÉRICOS PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

## BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

**CAROLINE DA COSTA SILVA GONCALVES**

Data: 15/10/2024 14:15:27-0300

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

---

Orientadora: Profa. Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves

UNILA



Documento assinado digitalmente

**LILIANE CRISTINA BATTIROLA**

Data: 16/10/2024 09:34:12-0300

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

---

Profa. Dra. Liliane Cristina Battirola

UNILA



Documento assinado digitalmente

**PAULO RODRIGO STIVAL BITTENCOURT**

Data: 15/10/2024 20:31:03-0300

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

---

Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

UTFPR

Foz do Iguaçu, 30 de setembro de 2024

**Dedico este trabalho as pessoas mais importantes  
da minha vida, minha mãe e minha avó.**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente ao nosso Pai maior, ao qual deu suporte e força para essa caminhada, auxiliando no enfrentamento de todos os desafios.

À minha família, minha mãe e minha avó, as quais tiveram muito amor, paciência e compreensão durante todo esse processo.

À minha orientadora Profa. Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves e a Dra. Angélica Gonçalves Oliveira, que me acolheram no momento mais difícil da pós-graduação dando todo suporte, acompanhamento e ajudando a guiar e dar grandes passos no desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço a UNILA pela bolsa PROBIU oferecida durante a pós-graduação, auxiliando e sendo muito importante para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço também a todos que passaram e auxiliaram de alguma forma no meu desenvolvimento e na pesquisa de forma direta e indireta, como os professores Maria das Graças, Janine e Gustavo, aos técnicos responsáveis pelos laboratórios Ana, Diego, Sandy e Paulo, aos amigos próximos Nathielle, Julia, Alef, Eduardo, Alisson, Guilherme, Glaucio e todos os demais que contribuíram muito nesta jornada.

O sábio não se senta para lamentar-se, mas  
se põe alegremente em sua tarefa de  
consertar o dano feito.  
**William Shakespeare**

BRITZ, Bruno Luan Pecorari. Obtenção de biocarvão através de resíduos poliméricos para remoção de azul de metileno. 30 de setembro de 2024. 63f. Dissertação de mestrado em Energia e Sustentabilidade – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

## RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas em tratamentos de efluentes contaminados com corantes tem sido alvo de estudos visando a preservação ambiental. A utilização da técnica de adsorção tem sido promissora, apresentando baixo custo e alta eficiência na remoção de corantes. Com isso, o objetivo deste trabalho foi realizar a remoção do corante azul de metileno utilizando biocarvão de poliestireno expandido (EPS) e o filtro de cigarro. Inicialmente, para preparação dos biocarvões foram utilizados 5,6 g filtro de cigarros e 26 g de EPS sendo realizado a pirólise com razão de aquecimento  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  com diferentes tempos de permanências (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12 e 24h). O material foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopias no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A capacidade dos biocarvões e de adsorção do azul de metileno também foi avaliada, sendo observado que o biocarvão com maior tempo de permanência apresentou maior capacidade e eficiência de remoção. Posteriormente, foram realizados a obtenção de biocarvões mantendo seu tempo de permanência em 24 horas e variando as concentrações de EPS (0, 6, 13 e 26 g). Os biocarvões apresentaram picos de anatase de titânio, bandas de carbono amorfo e grupos funcionais aromáticos, variando a morfologia dos materiais. Utilizando o modelo de B.E.T verificou que diminuição da concentração do EPS aumentou área superficial dos materiais com valores de 213,45; 174,29; 131,94 e  $75,51\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para o FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, respectivamente. Estudos cinéticos e isotermas de adsorção indicaram que o FPS-24\_0 apresenta a maior velocidade e capacidade de adsorção, observou-se que o aumento de EPS diminui a capacidade de adsorção dos materiais. Os biocarvões apresentaram isotermas não favoráveis sugerindo que a adsorção de azul de metileno ocorra melhor em altas concentrações e adequação com modelo de Freundlich, ocorrendo em adsorção em multicamadas e mecanismo de adsorção física. Por fim, os biocarvões se mostram uma alternativa com baixo custo de obtenção para a adsorção do corante azul de metileno.

**Palavras-chave:** Filtro de cigarro; Poliestireno expandido; Adsorção; Corante.

BRITTEZ, Bruno Luan Pecorari. Obtención de biocarbón a partir de residuos poliméricos para la eliminación de azul de metileno. 30 de septiembre de 2024. 63 páginas. Disertación de maestría en Energía y Sostenibilidad – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu.

## RESUMEN

El desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas al tratamiento de efluentes contaminados con colorantes ha sido objeto de estudios dirigidos a la preservación ambiental. La utilización de la técnica de adsorción ha mostrado ser prometedora, presentando bajo costo y alta eficiencia en la eliminación de colorantes. Así, el objetivo de este trabajo fue realizar la eliminación del colorante azul de metileno utilizando biocarbón de poliestireno expandido (EPS) y filtros de cigarrillos. Inicialmente, para la preparación de los biocarbones se utilizaron 5,6 g de filtros de cigarrillos y 26g de EPS, realizándose la pirólisis con una tasa de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con diferentes tiempos de residencia (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12 y 24 horas). El material fue caracterizado mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). También se evaluó la capacidad de los biocarbones para adsorber azul de metileno, observándose que el biocarbón con mayor tiempo de residencia presentó mayor capacidad y eficiencia de remoción. Posteriormente, se obtuvieron biocarbones manteniendo el tiempo de residencia en 24 horas y variando las concentraciones de EPS (0, 6, 13 y 26 g). Los biocarbones presentaron picos de anatasa de titanio, bandas de carbono amorfo y grupos funcionales aromáticos, variando la morfología de los materiales. Utilizando el modelo B.E.T., se verificó que la disminución de la concentración de EPS aumentaba el área superficial de los materiales, con valores de 213,45; 174,29; 131,94 y 75,51  $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  para FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, respectivamente. Los estudios cinéticos y las isotermas de adsorción indicaron que el FPS-24\_0 tiene la mayor velocidad y capacidad de adsorción, observándose que el aumento de la concentración de EPS disminuye la capacidad de adsorción de los materiales. Los biocarbones presentaron isotermas no favorables, sugiriendo que la adsorción de azul de metileno ocurre mejor a altas concentraciones y que el modelo de Freundlich es adecuado, ocurriendo una adsorción en capas múltiples y un mecanismo de adsorción física. Finalmente, los biocarbones se presentan como una alternativa de bajo costo para la adsorción del colorante azul de metileno.

**Palabras clave:** Filtro de cigarrillos; poliestireno expandido; Adsorción; Teñir.

BRITZ, Bruno Luan Pecorari. Obtaining biochar from polymeric residues for the removal of methylene blue. September 30, 2024. 63 pages. Master's dissertation in Energy and Sustainability – Federal University for Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

### **ABSTRACT**

The development of new technologies applied to the treatment of effluents contaminated with dyes has been the focus of studies aimed at environmental preservation. The use of the adsorption technique has been promising, offering low cost and high efficiency in dye removal. Thus, the objective of this work was to remove methylene blue dye using biochar from expanded polystyrene (EPS) and cigarette filters. Initially, 5.6 g of cigarette filters and 26 g of EPS were used for the biochar preparation, undergoing pyrolysis with a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup> until reaching 500 °C, with different residence times (0.5; 1; 2; 4; 6; 8; 12, and 24 hours). The material was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The biochar's capacity for adsorbing methylene blue was also evaluated, revealing that the biochar with the longest residence time showed the highest capacity and efficiency for removal. Subsequently, biochars were obtained by keeping the residence time at 24 hours and varying the EPS concentrations (0, 6, 13, and 26 g). The biochars showed titanium anatase peaks, amorphous carbon bands, and aromatic functional groups, with variations in material morphology. The B.E.T. model showed that decreasing the EPS concentration increased the surface area of the materials, with values of 213.45, 174.29, 131.94, and 75.51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, respectively. Kinetic and adsorption isotherm studies indicated that FPS-24\_0 has the highest adsorption speed and capacity, showing that increasing the EPS concentration decreases the materials adsorption capacity. The biochars presented unfavorable isotherms, suggesting that methylene blue adsorption occurs better at high concentrations, fitting the Freundlich model, indicating multilayer adsorption and physical adsorption mechanisms. In conclusion, biochars show potential as a low-cost alternative for methylene blue dye adsorption.

**Key words:** Cigarette filter; Expanded polystyrene; Adsorption; Dye.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Aplicações do biocarvão.....	18
<b>Figura 2:</b> Estrutura do Acetato de celulose .....	22
<b>Figura 3:</b> Estrutura do estireno e poliestireno .....	23
<b>Figura 4:</b> Estrutura química do corante Azul de Metileno na forma oxidada e reduzida....	25
<b>Figura 5:</b> Classificação dos tipos de adsorção de acordo com IUPAC .....	29
<b>Figura 6:</b> Isoterma de adsorção de acordo com Giles .....	30
<b>Figura 7:</b> Isotermas de adsorção.....	31
<b>Figura 8:</b> BC obtidos a partir da pirólise de fibras do filtro de cigarro .....	35
<b>Figura 9:</b> Curva de calibração do corante AM .....	37
<b>Figura 10:</b> Difrátogramas dos BCs com variação de tempo (a) FPS-0,5_26, (b) FPS-1_26, (c) FPS-2_26, (d) FPS-4_26 .....	42
<b>Figura 11:</b> Difrátogramas dos BCs com variação de tempo (a) FPS-6_26, (b) FPS-8_26, (c) FPS-12_26, (d) FPS-24_26 .....	43
<b>Figura 12:</b> Espectro no infravermelho dos BCs obtidos em diferentes tempos de permanência (a) FPS-0,5_26, (b) FPS-1_26, (c) FPS-2_26, (d) FPS-4_26 .....	44
<b>Figura 13:</b> Espectro no infravermelho dos BCs obtidos em diferentes tempos de permanência (a) FPS-6_26, (b) FPS-8_26, (c) FPS-12_26, (d) FPS-24_26 .....	45
<b>Figura 14:</b> Microscopias eletrônicas de varreduras (a)FPS-0,5_26 (b)FPS-1_26, (c)FPS-2_26, (d) FPS-4_26 .....	47
<b>Figura 15:</b> Microscopias eletrônicas de varreduras (a)FPS-6_26 (b)FPS-8_26, (c)FPS-12_26, (d) FPS-24_26 .....	48
<b>Figura 16:</b> Capacidade de adsorção dos BCs (a) FPS-0,5_26;(b) FPS-1_26; (c) FPS-2_26 e (d) FPS-4_26 .....	49
<b>Figura 17:</b> Capacidade de adsorção dos BCs (a) FPS-6_26; (b) FPS-8_26; (c) FPS-12_26 e (d) FPS-24_26 .....	50
<b>Figura 18:</b> Eficiência de adsorção dos BCs (a) FPS-0,5_26;(b) FPS-1_26; (c) FPS-2_26; (d) FPS-4_26; .....	51
<b>Figura 19:</b> Eficiência de adsorção dos BCs (a) FPS-6_26;(b) FPS-8_26; (c) FPS-12_26 e (d) FPS-24_26; .....	52
<b>Figura 20:</b> Soluções após o término do ensaio de adsorção com AM .....	53
<b>Figura 21:</b> Difrátograma dos biocarvões FPS-24_0, FPS-24_6, FPS-24_13 e PS-24_26 ..	54
<b>Figura 22:</b> Espectroscopia dos BCs com variação de EPS.....	55
<b>Figura 23:</b> Microscopia eletrônica de varredura (a) FPS-24_0, (b) FPS-24_6 (c) FPS-24_13 e (d) PS-24_26 .....	56
<b>Figura 24:</b> Relação de cargas com pH e $pH_{pzc}$ .....	57
<b>Figura 25:</b> Aplicação do modelo cinético .....	61
<b>Figura 26:</b> Eficiência de remoção do AM .....	63
<b>Figura 27:</b> Isoterma dos BCs.....	64
<b>Figura 28:</b> Modelo de Langmuir aplicado nos BCs.....	65
<b>Figura 29:</b> Modelo de Freundlich aplicado nos BCs.....	66

## LISTA DE SIGLAS

AM	Azul de metileno
BC	Biocarvão
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
EPS	Poliestireno expandido
FPS	Biocarvão feito com filtro de cigarro e EPS em solução de D-limoneno
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês “ <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ”
ICSD	<i>Inorganic Crystal Sctructure Database</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
PS	Poliestireno
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
pH <sub>pcz</sub>	pH no ponto de carga zero
PP	Polipropileno
TPI	Terra preta de índio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1 BIOCÁRVÃO .....	17
2.1.1 Métodos para obtenção de biocárvão (BC) .....	19
2.1.2 Biomassa e resíduos sólidos na produção de biocárvão .....	20
2.1.2.1 Filtros de cigarros .....	21
2.1.2.2 Poliestireno expandido - EPS (isopor®) .....	22
2.1.3 Impacto dos corantes orgânicos e a utilização de adsorção com método de remoção .	24
2.1.3.1 Cinética de Adsorção.....	26
2.1.3.2 Isotermas de Adsorção.....	28
2.1.3.3 Modelo de isoterma de Langmuir.....	31
2.1.3.4 Modelo de isoterma de Freundlich .....	32
2.1.4 Biocárvão aplicado no tratamento corantes no contexto dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.....	33
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	34
3.1. OBJETIVOS GERAIS .....	34
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	34
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	35
4.1. PREPARAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES .....	35
4.1.1. Avaliação teste do potencial de adsorção nos biocárvões .....	36
4.1.2. Estudo cinético de adsorção do azul de metileno .....	38
4.1.3. Experimento de isoterma de adsorção .....	38
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES .....	39
4.2.1. Difração de Raios-X .....	39
4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) .....	39
4.2.4. Analisador de área superficial .....	39
4.2.5. Determinação do ponto de carga zero .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	41
5.1. OBTENÇÃO DOS BIOCÁRVÕES COM VARIAÇÃO DE TEMPO.....	41
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES COM VARIAÇÃO DE TEMPO .....	41
5.2.1 Difração de Raios-X .....	41

5.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	43
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
5.2.3 Ensaios de adsorção.....	48
5.3. OBTENÇÃO DOS BIOCARVÕES COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO.....	53
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO .....	54
5.4.1 Difração de Raios-X .....	54
5.4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	55
5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) .....	56
5.4.4. Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) .....	57
5.4.5. Análise de área superficial.....	59
5.4.6. Cinética de adsorção.....	60
5.4.7. Isotermas de adsorção.....	63
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>68</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos produtivos e industriais, apresentam impactos adversos em relação a contaminação das águas (Martini,2017), e dentre estas atividades podemos citar a grande liberação de corantes utilizados para tingir tecidos, os quais apresentam potencial risco aos ecossistemas. (Shi et al., 2014). Anualmente são produzidas toneladas de corantes sintéticos para suprir altas demandas das indústrias têxteis e de vestuários. Os corantes acabam permanecendo no meio ambiente devido sua baixa biodegradabilidade e não são eliminados em processos de tratamentos de água (Oladoye et al., 2022).

Um exemplo destes corantes é o Azul de Metileno (AM), um dos corantes sintéticos aplicados pelas indústrias têxteis, alimentícias, cosméticas e farmacêuticas, utilizados em grandes quantidades no tingimento de papéis, lã, seda e algodão (Oladoye et al., 2022). O AM apresenta uma baixa biodegradabilidade e uma alta toxicidade à vida aquática, podendo levar alguns animais à morte (Martini, 2017). Apresentando também riscos à saúde humana, acarretando diferentes sintomas como náuseas, vômitos, problemas respiratórios, alergias, irritações na pele e mucosas, estando também relacionado a alguns tipos de cânceres e mutações genéticas (Saeed et al., 2020; Lu et al., 2019).

Adicionalmente aos problemas gerados pela contaminação das águas, temos os desafios relacionados ao gerenciamento dos resíduos sólidos, comumente descartados de forma inadequada (Aguiar, 2019). Dentre esses resíduos sólidos, podemos destacar os materiais poliméricos não biodegradáveis, como por exemplo o isopor<sup>®</sup> (poliestireno expandido -EPS).

O aproveitamento destes resíduos é, portanto, essencial para mitigar os impactos ambientais associados ao descarte incorreto, favorecendo uma economia verde e circular em consonância com a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Neste contexto, o emprego destes materiais na produção de biocarvões (BCs) tem se mostrado uma alternativa interessante e viável para diminuição dos problemas ambientais e para a produção de novos materiais com diferentes aplicações tecnológicas e de baixo custo. Esses materiais são obtidos através do processo de pirólise, que consiste na decomposição termoquímica da matéria-prima em um ambiente com limitação ou ausência de oxigênio e dentre as matérias primas utilizadas em sua produção, podemos citar dentre madeiras como eucalipto, pinheiro e outros (Gonçalves, 2021), caroço de açaí

(Mendonça, 2019), resíduos poliméricos (Hussin et al., 2021) e filtros de cigarro (Janković et al., 2023 e Lima et al., 2018).

Os BCs apresentam diversas aplicações tecnológicas, como, por exemplo, corretor do solo, na realização da mitigação dos gases de efeito estufa auxiliando no ciclo do carbono e como material adsorvente de contaminantes (Wang, 2019).

Este trabalho tem como objetivo realizar obtenção de BC de baixo custo utilizando resíduos de Poliestireno Expandido (EPS ou isopor ®) e filtro de cigarro para a remoção do corante AM da água, assim contribuindo para a minimização do acúmulo destes materiais no meio ambiente. Com isso, o BC aplicado para a adsorção de corantes orgânicos apresenta grande contribuição com diversas dessas metas associadas a diferentes objetivos de desenvolvimento sustentável, criado pela Agenda 2030.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOCARVÃO

O biocarvão (BC) está normalmente associado aos solos de origem antropogênica, é comumente associado às Terra Preta de Índio, que são solos altamente férteis, formados pela decomposição de restos de plantas e animais. Estes solos apresentam manchas escuras com uma coloração que vai do marrom-escuro ao preto, atribuída a uma grande presença de carbono (150 g kg<sup>-1</sup>). Com cerca de 35% a 40% de carbono pirolisado, conhecido como biocarvão (Barros, 2017).

O BC é um material sólido, insolúvel, estável, altamente aromático, com alta capacidade adsorptiva e rico em carbono (Wang et al., 2019), sendo considerado um material ecológico, de baixo custo e bastante versátil (Hamid et al., 2022). Esse material pode ser produzido a partir de uma grande variedade de biomassa e resíduos sólidos orgânicos, após tratamento termoquímico na ausência ou presença de baixa quantidade de oxigênio (Siqueira, 2022). Neste processo, tem-se o rearranjo dos átomos de carbono e aumento da porosidade, proporcionando melhoria nas propriedades químicas, aumentando a capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes (Trazzi et al., 2018).

O biocarvão pode sofrer variações físicas e químicas em função das diferentes composições químicas e morfológicas da matéria prima e das condições experimentais empregadas no processo de pirólise. A porosidade, área específica, pH, teor de carbono e de cinzas, capacidade de troca iônica, recalitrância, capacidade de retenção de água e a densidade aparente são algumas das características que podem ser variadas de acordo com a empregabilidade desejada (Chaib, 2019 e Kumar et al., 2023).

Os BCs podem ser aplicados, por exemplo, como supercapacitores (Danesh et al., 2022), condicionantes de solos e adsorventes para a remoção de uma grande diversidade de contaminantes (Wang et al., 2019), como mercúrio (Guo et al., 2020) e corantes orgânicos (Lu et al., 2019 e Shi et al., 2014), dentre outras, conforme apresentado na Figura 1.

**Figura 1:** Aplicações do biocarvão

Fonte: o autor, adaptada Danesh et al., 2022.

A aplicação dos BCs como condicionante pode alterar algumas propriedades químicas e físicas do solo, como a permeabilidade da água, capacidade de retenção da água, etc. Estes materiais melhoram a capacidade de absorção de fertilizantes e de nutrientes, reduzem a capacidade de lixiviação de nutrientes e facilitam a degradação de pesticidas (Gonçalves, (2021), Jeyasubramanian et al., (2021) e Oliveira (2021)).

Adicionalmente, o BC pode ser utilizado para absorção de gases do efeito estufa estudos realizados por Lahijani e colaboradores (2018), demonstraram que o BC obtido da casca de noz absorveu  $72,6 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ , valores muito superiores ao obtidos em outro estudo sobre adsorção de  $\text{CO}_2$ , Xu e colaboradores obtiveram BCs de esterco de porco, lodo esgoto e palha de trigo que demonstraram capacidade máxima de adsorção entre  $18,2$  e  $34,4 \text{ mg g}^{-1}$ . A absorção se deve às suas vantagens notáveis associadas ao material obtido, como alta porosidade, maior área superficial, presença de grupos funcionais, etc (Guo et al., (2022), Jeyasubramanian et al., (2021) e Oliveira, (2021)).

### 2.1.1 Métodos para obtenção de biocarvão (BC)

Alguns processos aplicados para produção do BC incluem a torrefação, gaseificação, pirólise e a carbonização hidrotermal (Garcia et al., 2022). A carbonização hidrotermal utiliza a combinação de altas temperaturas e água com alta pressão, ocorre em temperaturas que variam de 180 a 280 °C. Esse método pode ser realizado em atmosfera inerte e com pressão ligeiramente superior à pressão de saturação da água para manter a água no estado líquido. Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de processar a biomassa com alta umidade. Além disso, a carbonização hidrotermal permite que algumas reações químicas favoreçam a formação de um material rico em carbono e deficiente de oxigênio (Krysanova; Krylova; Zaichenko, 2019).

A Torrefação ou pirólise seca ocorre em temperaturas levemente mais altas que a carbonização hidrotermal, variando entre 200 e 300 °C, com ausência de água, atmosfera inerte e pressão atmosférica, durante o processo de torrefação ocorre a remoção de água da biomassa junto com a liberação de substâncias voláteis de baixo peso molecular, o produto desta reação é chamado de biocarvão cinza ou material torreficado/torrado. Uma desvantagem deste processo é a necessidade de secagem prévia da biomassa até um teor de umidade 10-15% (Krysanova et al., (2023) e Krysanova; Krylova; Zaichenko, (2019).

A gaseificação é um processo termoquímico que transfere valor calorífico de materiais carbonáceos para gás de síntese, alcatrão e biocarvão, ocorre em altas temperaturas, acima de 500 °C, altas pressões e com atmosfera com deficiência de oxigênio. O processo é considerado multi-estágio, pois, geralmente ocorre em quatro etapas consecutivas: etapas de secagem, pirólise, oxidação parcial e redução (Ochnio; Kluska; Kardaś, (2020) e Encinar; González; Nogales-delgado, (2020)).

No processo de gaseificação é possível obter combustíveis gasosos como H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, sendo utilizados agentes de gaseificação como vapor de água, CO<sub>2</sub> e algumas misturas de gases. (Garcia et al. 2022). Aproximadamente 50% dos constituintes presentes na biomassa são convertidos em combustíveis gasosos (Ochnio; Kluska; Kardaś, (2020) e Encinar; González; Nogales-delgado, (2020)).

A matéria orgânica submetida a aquecimento em atmosfera na ausência ou presença de pouco oxigênio, passa por um processo de conversões termoquímicas conhecido como pirólise. A decomposição da biomassa resulta em produtos gasosos, líquidos e sólidos decorrentes da quebra de ligações. A biomassa alimenta reatores pirolíticos e segue para aquecimento em atmosfera com

baixo teor de oxigênio, controlando a razão de aquecimento, temperatura e tempo de permanência (Jeyasubramanian et al., 2021).

Após o processo de pirólise, a maior parte da matéria prima é convertida em bio-óleo e uma pequena parte convertida em biocarvão, as porcentagens vão depender dos parâmetros experimentais adotados (Zazycki (2019) e Shaaban et al., (2014)). O processo de pirólise pode ser classificado como lenta, rápida ou *flash*, de acordo com as condições experimentais empregadas (Zazycki, 2019).

A pirólise lenta trabalha numa faixa de 350-900 °C com uma razão de aquecimento de 10-30 °C s<sup>-1</sup> em longo tempo de permanência, que pode variar de minutos a dias (Wang et al., 2019, Foong et al, 2020 e Hamid et al., 2022;). Na pirólise rápida, utiliza-se uma temperatura de operação moderada, de aproximadamente 450-850 °C, com tempo de permanência baixo de fração de segundos ou minutos, e uma razão de aquecimento rápida de aproximadamente 100 °C s<sup>-1</sup>. A pirólise flash opera em temperatura entre 600-1200 °C com razão de aquecimento superiores a 1000 °C s<sup>-1</sup> e tempos de permanência menores que 1 minuto (Foong et al., 2020).

Diversas variáveis empregadas no processo de pirólise como tempo de permanência, temperatura, razão de aquecimento, atmosfera e tipo de biomassa podem influenciar nas características e propriedades físicas e químicas do biocarvão (Zazycki (2019), Chaib (2019) e Shaaban et al., (2014)).

### 2.1.2 Biomassa e resíduos sólidos na produção de biocarvão

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, como resíduos agrícolas, florestais, dejetos animais, algas, entre outros, que podem ser utilizados para a produção de energia (Hamidzadeh et al., 2023; Jeyasubramanian et al., 2021).

A biomassa tem sido considerada uma fonte promissora de energia, especialmente por ser um combustível de baixo custo e renovável, com menor impacto em termos de emissões de CO<sub>2</sub>, o que é crucial frente à crise energética e ao aquecimento global (Hamidzadeh et al., 2023; Huang et al., 2023). Cada tipo de biomassa possui características distintas, como nutrientes, teor de carbono, densidade, umidade e diferentes tipos de celulose (Huang et al., 2023).

As características distintas das biomassas permitem a síntese de uma ampla gama de alótropos de carbono, incluindo carbono ativado, fibras e nanotubos de carbono, ainda permitindo a obtenção de biocarvões a partir de uma variedade de biomassa e resíduos sólidos orgânicos

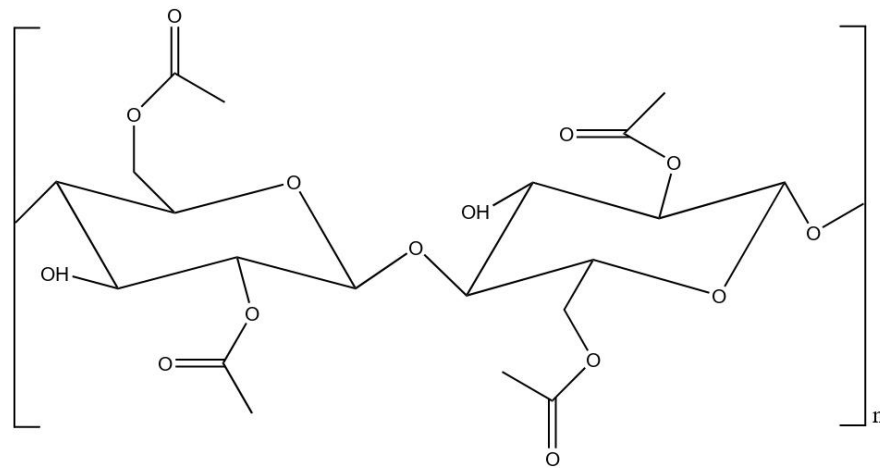
(Vivekanandhan, 2018).

Entre as biomassas e resíduos sólidos poliméricos utilizados para a produção de biocarvão, destacam-se madeiras como eucalipto e pinheiro (Gonçalves, 2021), caroço de açaí (Mendonça, 2019), lixo plástico (Hussin et al., 2021), filtros de cigarro (Janković et al., 2023) e poliestireno expandido (Bu et al., 2023). Esses materiais, ao serem transformados em biocarvão, oferecem uma alternativa sustentável e eficiente para o manejo de resíduos sólidos, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais.

#### *2.1.2.1 Filtros de cigarros*

Os filtros de cigarros são a fonte de lixo mais prevalentes no mundo, onde mais de 6 trilhões de cigarros são produzidos anualmente para suprir a crescente demanda dos fumantes (Yousef et al., 2023 e Kurmus, 2020). Pesando aproximadamente 0,2 g, esses materiais apresentam mais de 4000 substâncias tóxicas, das quais 50 são cancerígenas (Janković et al., 2023), os principais agentes tóxicos incluem hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, formaldeídos, argônio, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, benzeno, cianeto de hidrogênio e amônia (Kurmus, 2020). Adicionalmente aos problemas de saúde pública, essas substâncias também podem causar danos à vida marinha e outros tipos de organismos (Slaughter,2021).

Os filtros de cigarros são feitos principalmente de acetato de celulose (Figura 2), material que apresenta tempos de degradação entre 1 e 20 anos (Zhang et al., 2021), aumentando ainda mais os impactos ambientais causados por este resíduo (Kurmus, 2020). As fibras de acetato de celulose são tratadas com dióxido de titânio (um delustrante) e mais de 15000 delas são compactadas firmemente juntas com agente aglutinante de triacetato de glicerol, assim formando um único filtro (Slaughter,2021).

**Figura 2:** Estrutura do Acetato de celulose

Fonte: o autor, adaptada Cerqueira et al., 2010.

Estudos anteriores demonstraram que BCs produzidos de bitucas de cigarros apresentam estruturas altamente porosas, a presença de alguns metais pesados e altos teores de oxigênio. Os BCs obtidos se mostraram promissores para o tratamento de águas residuais, no entanto se faz necessário tratamento prévio para remoção dos metais pesados (Janković et al., 2023).

#### 2.1.2.2 Poliestireno expandido - EPS (isopor®)

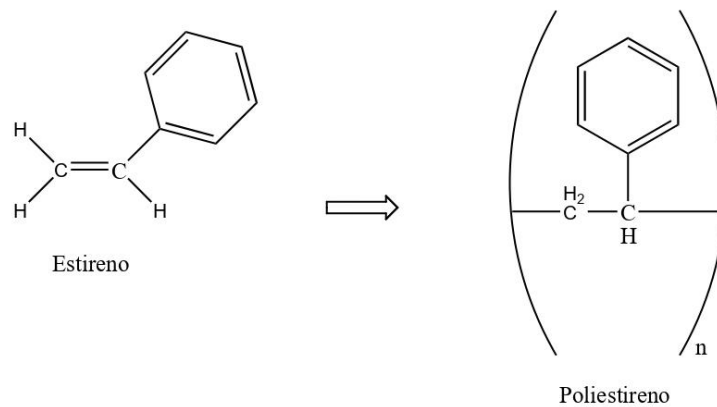
Os polímeros como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET) entre outros, apresentam propriedades excepcionais como estabilidade térmica, durabilidade, baixos peso e custo de produção, sendo amplamente utilizados no dia a dia (ADENIYI et al., 2023).

No entanto, grande parte desses materiais não recebem destinação correta sendo descartados no meio ambiente e são transportados pelos rios e sistemas de esgoto até o oceano. Estes materiais compõem parte dos aterros sanitários e apresentam longos períodos de degradação entre 100 e 1000 anos (Adeniyi et al., 2023), ademais, alguns desses materiais como o EPS, apresenta grandes volumes, devido sua baixa densidade sendo constituído por apenas 2% de poliestireno (Tessari, 2006).

O poliestireno expandido (EPS) (Figura 3) ou mais conhecido com isopor® é um polímero aromático sintético produzidos a partir de estireno, material muito utilizado em

embalagens descartáveis (de uso único) e no isolamento térmico, devido suas propriedades como baixa densidade relativa ( $30 \text{ kg/m}^3$ ), baixa condutividade térmica, baixo ponto de fusão, baixa adsorção de água e resistência ao impacto e vibrações (Ellouze, Jesson; Ben Cheikh, 2020). A reciclagem do EPS pode ser realizada de diferentes maneiras, por via química, energética ou mecânica (Mangalara, Varughese, 2016).

**Figura 3:** Estrutura do estireno e poliestireno



Fonte: autor, 2024.

No processo de reciclagem energética, o EPS é incinerado, permitindo a geração de energia. Na reciclagem mecânica, o material é transformado em matéria-prima secundária sem alterar sua estrutura básica. Por outro lado, na reciclagem química, o EPS é decomposto em seus componentes químicos originais (Mangalara, Varughese, 2016 e Luz et al., 2023).

A incineração do EPS pode gerar produtos químicos perigosos, como gases tóxicos. A reciclagem mecânica enfrenta desafios significativos relacionados aos custos, uma vez que a recuperação do material pode ser mais cara do que sua produção, além dos problemas logísticos associados ao transporte devido ao volume do material, o que pode tornar o processo inviável. A reciclagem química, por sua vez, pode resultar na emissão de gases de efeito estufa. Contudo, a dissolução desse material é aplicada a fim de reduzir o volume e facilitar o transporte, possibilitando a redução do volume em 100 vezes (Mangalara, Varughese, 2016).

Alguns solventes do EPS são bem conhecidos, como tolueno um hidrocarboneto aromático e o metilciclohexano, um hidrocarboneto cíclico, no entanto, alguns desses solventes apresentam desvantagens como toxicidade e baixo ponto de fulgor (Noguchi, et al., 1998).

Portanto, a utilização de solventes naturais, como D-limoneno, um óleo vegetal extraído da casca de frutas cítricas, se apresenta como uma estratégia interessante na redução do EPS. O

EPS apresenta alta solubilidade em D-limoneno, este solvente também possui propriedades antimicrobianas, uma coloração amarelada, baixa toxicidade para os seres humanos e um aroma agradável com cheiro cítrico (Noguchi, et al., (1998), Zhao et al., (2018) e Mollehuara et al., (2022)).

Em trabalho recente, Bu e colaboradores (2023), obtiveram bons resultados na produção de BCs produzidos a partir da pirólise de biomassa de lodo e EPS. O BCs obtidos foram aplicados na adsorção e degradação de sulfametoxazol em águas residuais, os pesquisadores observaram que a incorporação de partículas de EPS melhorou as estruturas dos poros e a área superficial específica.

### 2.1.3 Impacto dos corantes orgânicos e a utilização de adsorção com método de remoção

Uma grande variedade de contaminantes, como metais pesados, surfactantes e corantes, é comumente encontrada em corpos d'água poluídos (Saeed et al., 2020). Corantes estão entre os principais componentes presentes em águas residuais, sendo a combinação de um ou mais efluentes (UNEP, 2023), provenientes de atividades humanas, incluindo das indústrias de tinturas, têxtil, couro e de plásticos

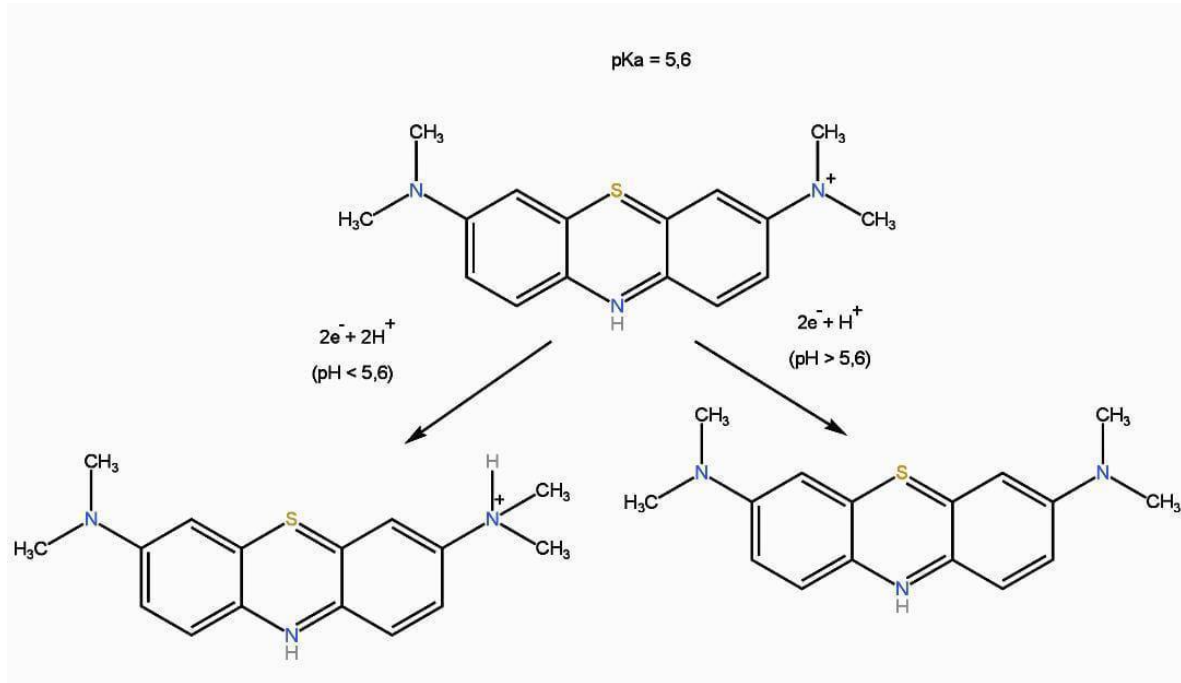
Entre 10 e 15% dos corantes utilizados nos processos industriais são descartados de forma inadequada no meio ambiente e representam um passivo ambiental, acarretando, por exemplo na alteração da cor das águas e diminuição dos níveis de oxigênio (Shi et al., 2014 e Martini, 2017). Ademais, alguns corantes contêm componentes prejudiciais à saúde humana podendo causar diversos distúrbios ou doenças, como náuseas, vômitos, problemas respiratórios como asma e confusões mentais, alergias, irritações na pele e mucosas, câncer e mutações genéticas, além de graves problemas ambientais (Saeed et al., 2020; Lu et al., 2019).

Um exemplo é o caso do cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin-5-a, conhecido como azul de metileno (Figura 4), possui vasta aplicação nas indústrias têxteis, tintas e áreas médicas. Esse composto, pertencente ao grupo amino e tem caráter catiônico, contém um átomo de nitrogênio com um par de elétrons não compartilhados, que atua como base de Lewis, doando esses elétrons e favorecendo interações eletrostáticas em meios básicos (Lima et al., 2020; Bonetto et al., 2021).

O corante AM apresenta baixa toxicidade, no entanto pode causar diversos efeitos prejudiciais à saúde dos animais e seres humanos. Em animais pode levar a morte celular programada dos neurônios, hipotensão, sangramento na urina e hipertensão pulmonar, já em

humanos, a intoxicação por AM pode causar náuseas, vômitos, dores abdominais e no peito, hipotensão, febre elevada, confusão e cianose (Bonetto et al., 2021).

**Figura 4:** Estrutura química do corante Azul de Metileno na forma oxidada e reduzida



Fonte: o autor, adaptado Scotti et al., 2006.

Diversos processos podem ser empregados para remoção dos corantes orgânicos das águas residuais como a floculação, degradação oxidativa, degradação fotocatalítica, ultrafiltração, eletroquímica e adsorção (Shi et al., 2014). Em virtude do baixo custo de operação, facilidade de operação e alta eficiência, o método de adsorção se mostra mais adequado para aplicação em corantes orgânicos em relação às demais técnicas mencionadas (Sá et al., 2020).

A adsorção é uma operação unitária que realiza a transferência de massa, ocorrendo por atração física ou química, no qual os átomos, íons ou moléculas de um fluido conhecido como adsorvato entra em contato com um adsorvente sólido (Zazycki, 2019), é um dos métodos mais populares aplicados no processo de separação de substâncias, catalisação de reações químicas, purificação de materiais e promoção da adsorção de substâncias desejadas (Nascimento et al., 2014).

Método considerado complexo, depende da intensidade das forças de atração, da natureza e superfície do adsorvente, tipo de adsorbato, interações e condições da operação como a temperatura, pH, agitação e da relação adsorbato/adsorvente (Zazycki, 2019).

A capacidade de adsorção do material está ligada com algumas propriedades físicoquímica como área específica, tamanho e distribuição de poros, densidade, grupos funcionais e hidrofobicidade do material (Zazycki, (2019) e Wang; Wang 2019). A adsorção é um dos principais mecanismos dos BCs para remoção de metais pesados e poluentes orgânicos (Wang; Wang, 2019). Os BCs como altas áreas superficiais, volume de poros e altos teores de carbono demonstram boa eficiência no tratamento de águas (Bueno, 2017 e Wang; Wang, 2019).

O processo de adsorção pode ser químico (quimissorção) ou a física (fisissorção), dependendo da natureza das forças envolvidas. Na quimissorção ocorre a formação de ligações covalentes ou iônicas entre o adsorvato com o adsorvente, reação química, apresenta alta entalpia ( $>40\text{KJ mol}^{-1}$ ), somente em monocamada, em altas temperaturas e as espécies são adsorvidas lentamente sendo um processo irreversível.

Na fisissorção a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é o atribuída interações do tipo forças de Van der Waals, apresentam baixa entalpia ( $<40\text{KJ mol}^{-1}$ ), pode ocorrer em monocamada ou multicamadas, em baixas temperaturas e as espécies são adsorvidas rapidamente, sendo o processo é reversível (Nascimento et al., (2014) e Lima, (2017)).

BC obtido de algas marinhas foi utilizado por Saeed e colaboradores (2020) como adsorvente de AM em águas residuais. O BC obtidos apresentou uma morfologia mesoporosa com área superficial de  $640\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , tamanho de poros de 2,32 nm, volume de poros  $0,54\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  e  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 6. A melhor adsorção ocorreu em pH 4, com máxima capacidade de adsorção  $133,33\text{ mg g}^{-1}$ . O autor constatou que a adsorção se deu por um mecanismo de quimissorção com formação de monocamada de AM na superfície (Saeed et al. 2020).

Em outro trabalho, Ge e colaboradores (2023), obtiveram BC de bambu moído em moinho de bolas e modificado com KOH, pirolisados em temperaturas (700, 800 e 900 °C). Os resultados mostraram que o melhor BC foi ativado em 900 °C, apresentou  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  6,68, área superficial  $562\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , volume de poros  $0,46\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  e capacidade de adsorção de  $67,46\text{ mg g}^{-1}$  em pH inicial 11 em 25 °C, sua maior eficiência foi atribuída pelo aumento dos grupos funcionais contendo oxigênio, aromatização e presença de canais mesoporos (Ge, 2023).

### 2.1.3.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa na qual as moléculas do adsorvato são removidas do sistema pelo adsorvente, dependendo de características físicas e químicas de ambos e da solução,

como por exemplo as propriedades estruturais do adsorvente como porosidade, área específica e tamanhos de poros, características do adsorvato como a solubilidade, natureza do adsorvato e as características da solução como temperatura, pH e concentração do corante (Lima, (2017) e Franciski (2018)).

Para avaliar o mecanismo de controle do processo de adsorção são aplicados vários modelos cinéticos. No entanto, os modelos mais aplicados para os estudos cinéticos são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apresentados nas Equações 1 e 2, respectivamente (Pessôa (2019) e Franciski (2018)):

$$q_t = q_{e1}[1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_{e2}^2 K_2 t}{1 + q_{e2} K_2 t} \quad (2)$$

Onde  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo  $t$  (min),  $q_{e1}$  e  $q_{e2}$  são a capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem respectivamente, e o  $K_1$  e  $K_2$  são respectivamente as constantes da taxa de adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem, nas quais descrevem a velocidade com que um adsorvato é removido de uma solução e se adere à superfície de um adsorvente (Franciski (2018)).

O modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem sugere que a taxa de reação depende da quantidade de sítios livres disponíveis no adsorvente. Ele descreve um processo de adsorção de natureza física, onde não ocorre compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente (Rosa, 2023).

O modelo Pseudo-segunda ordem velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio e descreve uma adsorção química, com compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorvato (Rosa, 2023).

Os parâmetros cinéticos fornecem informações importantes para prever a velocidade da adsorção e compreender o mecanismo envolvido no processo de adsorção, permitindo identificar se a adsorção ocorre predominantemente pelas interações física ou química (Saeed et al., 2020).

Os valores de  $q_e$  são calculados, em alguns estudos denotados como  $q_{e,calc}$ . O  $q_{e,calc}$  próximo aos valores  $q_{e,exp}$  juntamente com altos valores de  $R^2$ , são critérios empregados para estimar a precisão e confiabilidade dos ajustes realizados (Simonin, 2016 e Revellame et al. 2020).

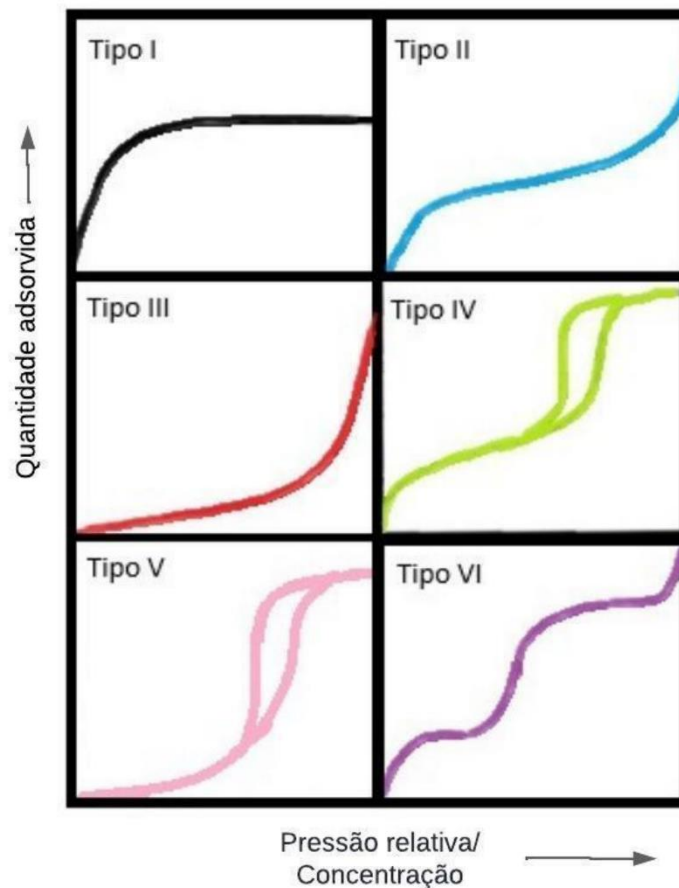
### 2.1.3.2 *Isotermas de Adsorção*

A relação entre o adsorvato, adsorvente e a concentração de solução em equilíbrio em temperatura constante é conhecido como isoterma. As isotermas são ferramentas importantes para descrever as interações, permitindo avaliar a capacidade adsorvente, essas informações podem ser utilizadas para discriminar materiais e selecionar o mais adequado para aplicação desejada (Bonetto, 2016 e Lima, 2017).

As principais classificações de isotermas são realizadas pela IUPAC que apresenta 6 diferentes tipos de adsorção (I, II, III, IV, V e VI) e a classificação de Giles et al. (1960), com 4 grupos (S, L, H e C). Na classificação IUPAC (Figura 5) o tipo I ocorre em monocamada representada por uma rápida adsorção até atingir um platô máximo da capacidade de adsorção, tipo II que ocorre em multicamadas e apresenta baixa adsorção com aumento da pressão ou concentração sua capacidade adsorvente aumenta, não apresenta platô, tipo III apresenta curva convexa e com baixa adsorção para baixos teores e alta adsorção em altos teores de atividade de água (Muttakin et al. 2018 e Sousa et al. 2021).

O tipo IV é um ciclo histerese com enchimento e drenagem dos mesoporos, tipo V, também apresenta um ciclo de histerese tendo uma baixa adsorção inicial devido a superfície de poros não polares ou fracamente polar, seguido de um aumento rápido na adsorção devido à natureza hidrofílica do adsorvente permitindo o preenchimento dos microporos com água condensada e o tipo VI que se assemelha com tipo II, no entanto, ocorre em multicamadas em uma superfície uniforme não porosa sendo em etapas, onde a altura das camadas apresenta a capacidade adsorvente (Muttakin et al. 2018 e Sousa et al. 2021).

**Figura 5:** Classificação dos tipos de adsorção de acordo com IUPAC



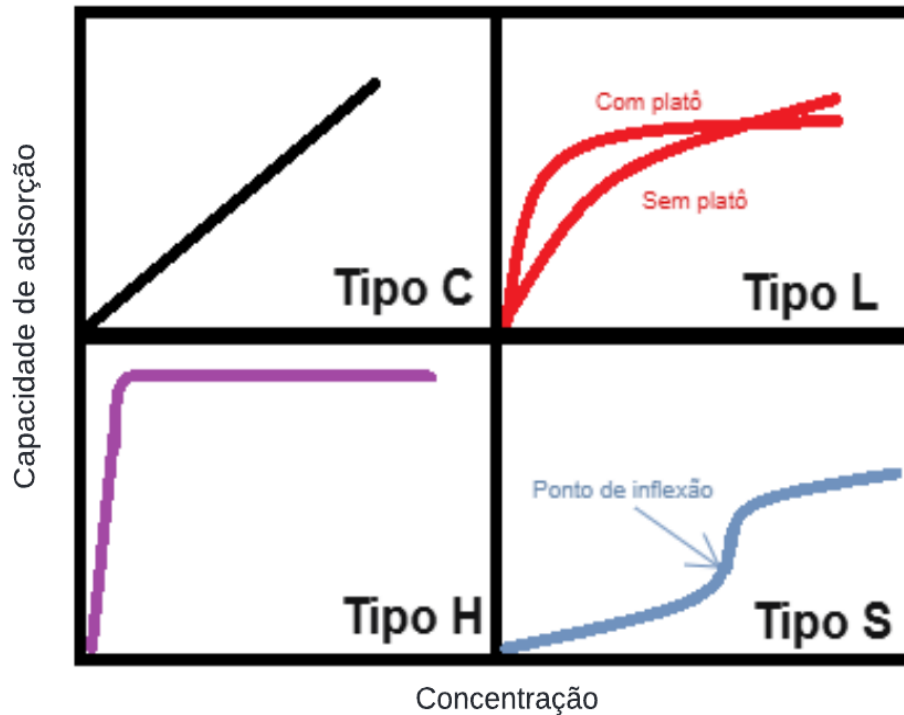
Fonte: (adaptado Sousa et al., 2021).

Na classificação de Giles (Figura 6), as quatro principais grupos são S (sigmoide), L (tipo Langmuir), H (alta afinidade, ou high Affinity) e C (constante participação) (Giles et al. 1960 e Sousa et al. 2021). A curva do tipo L, conhecidas como isothermas normais ou de Langmuir, apresentam uma curva convexa que pode resultar em um patamar que indica a capacidade máxima de saturação do adsorvente, no caso no qual não se apresenta patamar de saturação, apresenta-se uma redução gradativa da inclinação da curva. A curva tipo H, descreve um caso especial do tipo L, onde a alta afinidade entre soluto e solvente apresenta uma rápida e elevada adsorção inicial e o equilíbrio é atingido em seguida (Franguelli, 2018, Giles et al. 1960 e Sousa et al. 2021).

A curva do tipo S, apresenta baixa interação entre adsorvato e adsorvente, resultando em uma adsorção superficial, em pequenas quantidades de moléculas e a curva do tipo C, é uma reta, indicando que a quantidade de adsorvato adsorvido é a mesma para qualquer para qualquer concentração (Franguelli, 2018). Os subgrupos são definidos pelo comportamento em altas

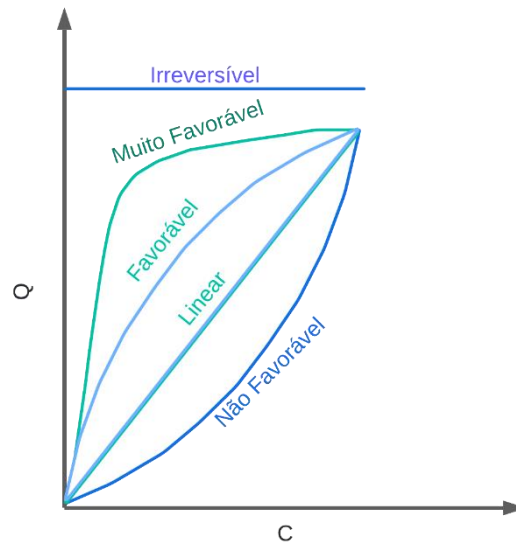
concentrações, sendo no subgrupo 1 sem platô, subgrupo 2 por um platô, subgrupo 3 por ponto de inflexão e o subgrupo 4 por dois platôs (Sousa et al. 2021, Giles et al 1960 e Oliveira et al. 2017).

**Figura 6:** Isoterma de adsorção de acordo com Giles



Fonte: (adaptado Sousa et al. 2021).

Outra classificação de isotermas (Figura 7) de adsorção foi realizada por Weber e Chakravorti (1974), sendo classificada como irreversível, linear, côncavas e convexas, a isoterma irreversível é constante, a linear não indica uma capacidade máxima para adsorção, a côncavas são chamadas de favoráveis, por adsorver altos níveis em baixas concentrações, em contrapartida as convexas, são conhecidas como desfavoráveis por ter baixa capacidade de adsorção em baixas concentrações. Com isso, alguns modelos são utilizados para descrever as isotermas, como os modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmett e Teller, dentre outros modelos (Bonetto et al., 2021).

**Figura 7:** Isotermas de adsorção

Fonte: (adaptado Bonetto, 2016).

### 2.1.3.3 Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera a adsorção sendo superficial, em um adsorvente sendo homogêneo, com sítios idênticos e com energia equivalente, podendo acomodar os íons e moléculas. O sítio é ocupado por um íon ou moléculas, não ocorrendo adsorção adicional neste sítio, portanto, os sítios possuem adsorções finitas, formando assim uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente (Franciski (2018), Lima (2019) e Pessôa (2019)).

Quando, ocorre a formação da monocamada chega-se à adsorção máxima, assim o processo adsorvativo para ocorrer e chega-se ao equilíbrio, portanto pode se dizer que o biocarvão possui uma capacidade limitada de adsorção (Franciski (2018), Lima (2019) e Pessôa (2019)). A equação proposta por Langmuir é descrita na Equação 3 (Hoslett et al., (2020) e Shi et al., (2014)):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é o equilíbrio de adsorção do AM ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a adsorção máxima,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir.

Com a finalidade de verificar se o processo de adsorção é favorável utilizando características da adsorção de Langmuir, se faz a utilização do fator de separação da constante adimensional ou parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , apresentado na Equação 4 (Bonetto et al., 2021) e Shi

et al., (2014)).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Se os valores do fator de separação forem maiores que 1 a isoterma é desfavorável, se igual 1 é linear, igual a 0 é irreversível e entre 0 e 1 é favorável. As isotermas lineares apresentam quantidade adsorvida proporcional à concentração do fluido e as favoráveis apresentam uma grande quantidade adsorvida em baixas concentrações de soluto (Lima (2017)).

#### 2.1.3.4 Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por um modelo empírica que considera um adsorvente heterogêneo, ou seja, considera o adsorvente constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos, indicando a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de apenas uma camada adsortiva (Bonetto et al., 2021 e Lima, 2017).

A expressão da isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 5 (Hoslett et al., (2020) e Shi et al., (2014)):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$K_F$  ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ) e  $\frac{1}{n}$  são as constantes de Freundlich associadas à capacidade de adsorção e se relacionam com a distribuição dos sítios. O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente (Hoslett et al., (2020), Lima (2019) e Shi et al., (2014)).

A constante de Freundlich está relacionado com a capacidade adsortiva, quanto maior seu valor melhor a afinidade entre adsorvato e adsorvente e o parâmetro empírico ( $\frac{1}{n}$ ) está relacionada com a intensidade de adsorção, quando os valores estiverem entre o intervalo de 0,1 e 1,0 está associada à intensidade de adsorção e a heterogeneidade da superfície do adsorvente, descrevendo um processo heterogêneo com valor próximo de zero (Franguelli, 2018 e Bonetto et al., 2021).

Se  $\frac{1}{n} < 1$ , as interações entre adsorvato e adsorvente são mais fortes, indicando adsorção química, se  $\frac{1}{n} > 1$  as interações são mais fracas indicando adsorção física (Franguelli, 2018 e Bonetto et al., 2021). O parâmetro  $n$  o processo de adsorção é favorável, quando se encontra no intervalo de 1 e 10 (Franguelli, 2018 e Bonetto et al., 2021).

Este modelo de isoterma é amplamente utilizado para descrição da adsorção de soluções aquosas, em particular de carvões, uma espécie de equação padrão para caracterização de processos de adsorção de tratamento de água (Lima (2019)).

#### 2.1.4 Biocarvão aplicado no tratamento corantes no contexto dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável

A Agenda 2030 criada em 2015 é um plano global da Nações Unidas envolvendo 193 estados membros, os quais estabeleceram 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), com 169 metas universais. Apresentam medidas urgentes a serem adotadas até o ano de 2030 para minimizar a fome, violência, assegurar direitos básicos aos cidadãos e medidas sustentáveis evitando avanços do aquecimento global e degradação ambiental (ONU Brasil, 2023).

O BC pode contribuir com a ODS – 6 água potável e saneamento e a ODS – 14 vida na água que apresentam as metas 6.3 e 14.1 relacionadas ao melhorando a qualidade da água, eliminando despejo, minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, prevenindo e reduzindo a poluição de todas as espécies advindas da atividade humana, com isso a utilização do biocarvão podemos auxiliar na absorção do AM nas águas contaminadas melhorando a qualidade e minimizando a concentração do corante no meio ambiente, além disso reduzindo os polímeros descartados nos oceanos (ONU Brasil, 2023).

Paralelamente, podemos relacionar com a ODS – 3 saúde e bem estar diretamente com a meta 3.9 que tem como objetivo reduzir números de mortes e doenças causadas por produtos químicos perigosos, contaminação, poluição do ar e água do solo, levando em consideração os efeitos nocivos do azul de metileno à saúde humana e aos animais aquáticos (ONU Brasil, 2023).

Além disso, podemos associar com a ODS – 11 cidades e comunidades sustentáveis diretamente ligada a meta 11.6 que trata sobre a redução impactos ambientais ligados aos gerenciamento de resíduos urbanos e com a ODS-12 consumo e produção sustentáveis diretamente relacionada com a meta 12.5 que trata sobre a redução de resíduos por meio da reciclagem ou reuso, onde a matéria prima utilizada para produção do biocarvão são materiais que ocupam enormes espaços nos aterros devido ao seu longo tempo de degradação (ONU Brasil, 2023).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVOS GERAIS**

Preparar biocarvões via pirólise utilizando resíduos poliméricos de filtros de cigarros e de EPS. Investigar as melhores condições experimentais para produção dos biocarvões com variações de concentração de EPS. Avaliar o potencial adsorvente dos materiais produzidos utilizando soluções aquosas contendo o corante modelo Azul de Metileno.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Preparar biocarvão via pirólise e em diferentes tempos de permanência utilizando filtros de cigarro e diferentes teores de EPS (26; 13; 6 e 0 g L<sup>-1</sup>).
2. Analisar as propriedades estruturais, químicas e morfológicas dos biocarvões
3. Avaliar a capacidade de adsorção do biocarvão para remoção do corante Azul de Metileno.
4. Determinar mecanismo de adsorção e características como monocamadas ou multicamadas, utilizando análise de isoterma de adsorção

## 4 METODOLOGIA

### 4.1. PREPARAÇÃO DOS BIOCARVÕES

Para a produção dos BCs, 26,0 g de EPS (previamente selecionados evitando o uso material contaminado com tintas, colas ou resíduos orgânicos), foram dissolvidos em 100 mL de D-limoneno (cloroquímica®, PA) (García et al., 2009), sob agitação magnética por aproximadamente 30 minutos. Após a completa dissolução do EPS, foram adicionados, lentamente, 5,6 g de fibras de filtro de cigarros, das marcas *Eight* e *Gift*, que foram doados pela Receita Federal do Brasil (previamente preparadas – papéis e resíduos de tabaco foram removidos e sem qualquer etapa de purificação adicional).

A mistura resultante foi colocada no reator pirolítico (Número do pedido de registro de patente: BR20202302006) e levado para o forno mufla com uma razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 500 °C e em diferentes tempos de permanência (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12 e 24 horas). Assim, essas amostras obtidas (Figura 8), foram rotuladas de acordo com o tempo de permanência, massa de EPS e materiais utilizados para obtenção (Filtro (F) e EPS (PS)) como: FPS-0,5\_26; FPS-1\_26; FPS-2\_26; FPS-4\_26; FPS-6\_26; FPS-8\_26; FPS-12\_26 e FPS-24\_26.

**Figura 8:** BC obtidos a partir da pirólise de fibras do filtro de cigarro



Fonte: Autor, 2024.

Posteriormente, foram avaliados o material que apresentou maior capacidade de adsorção do corante AM, seu tempo fixado e a concentração de EPS foi variada A nomenclatura

utilizada representa os materiais utilizados para obtenção (Filtro (F) e EPS (PS)) e a concentração de EPS utilizada (0,26; 0,13; 0,06 e 0,00 g mL<sup>-1</sup>) dissolvidos em 100 mL de D-limoneno, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Variação de concentração do EPS para obtenção de biocarvões

Amostra	EPS (g mL <sup>-1</sup> )	Volume (mL)	massa de fibra (g)
PS-24_26	0,26	100	0
FPS-24_26	0,26	100	5,60
FPS-24_13	0,13	100	5,60
FPS-24_6	0,06	100	5,60
FPS-24_0	0	100	5,60

Fonte: autor, 2024.

Para obtenção dos valores de rendimentos dos BCs, considerou-se apenas a massa referente ao polímero, que equivale a 2% da massa total de EPS, portanto, para estimar a quantidade de massa de PS utilizadas na obtenção dos BCs foram avaliadas através da Equação 7:

$$PS = \frac{2 * M_{EPS}}{100} \quad (7)$$

Em que PS (g) é a massa de poliestireno desconsiderando o ar contido no EPS e M<sub>EPS</sub> (g) é a massa de EPS pesado para dissolução.

Para o cálculo do rendimento percentual da amostra dos BCs foi utilizado a Equação 8 (Iaccarino; Gautam; Sarathy, 2021).

$$R(\%) = \frac{M_{BC}}{M_{PS+FFC}} \times 100\% \quad (8)$$

Na qual R(%) representa o rendimento percentual do BC, M<sub>BC</sub> (g) é a massa obtida do BC e M<sub>PS+FFC</sub>(g) é a massa do PS convertida na Equação 7 mais a massa das fibras do filtro de cigarro (FFC).

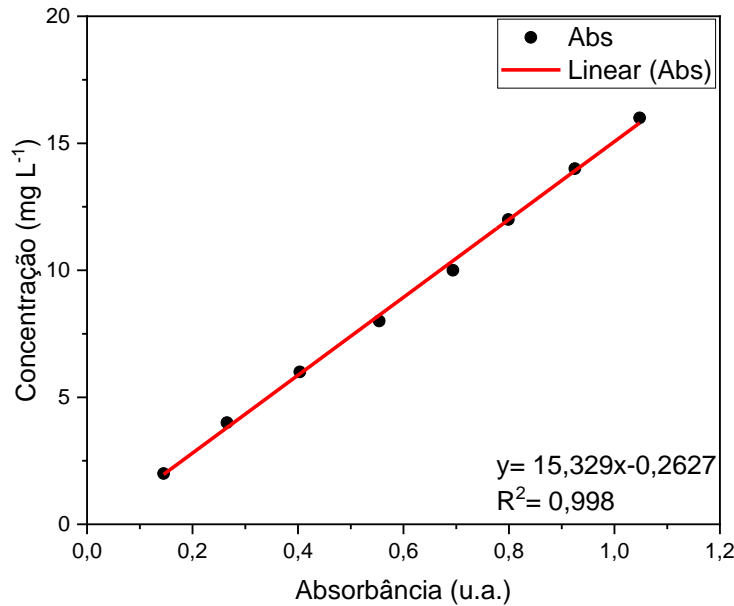
A massa do D-limoneno não foi contabilizada para o cálculo de rendimento, pois apresenta uma redução da massa percentual em aproximadamente 100 e 190 °C, sendo completamente volatilizado nas condições do ensaio (Sun et al., 2023).

#### 4.1.1. Avaliação teste do potencial de adsorção nos biocarvões

Os ensaios de adsorção foram realizados no Espectrofotômetro Analytik Jena – mod. FlashScan 530. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Processos

Sustentáveis (LATEPS). Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções do AM em concentrações de 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4 e 2 mg L<sup>-1</sup>. Sendo realizado leituras no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 630 nm (Carrier et al., 2012) (Figura 9).

**Figura 9:** Curva de calibração do corante AM



Fonte: Autor, 2024.

Para avaliar o melhor tempo de pirólise foram realizados testes de adsorção nos BC com variações de tempo de permanência (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12 e 24h). Os ensaios foram realizados em béqueres de 150 mL, contendo 150 mL de solução de 15 mg L<sup>-1</sup> de AM junto com 0,15 g de BCs e mantidos sob agitação orbital a 130 rpm por intervalos de tempo de 15 minutos durante a primeira hora, e em intervalos de 1 hora até completar 8 horas de ensaio, posteriormente foram retiradas alíquotas de 1 mL de amostra e colocados na centrífuga NT800 onde foi acelerado por 1 minuto até atingir 12000 RPM por 15 min.

Posteriormente, foram pipetados 200  $\mu$ L do sobrenadante em uma microplaca de 96 poços, e a absorbância do material determinada a 630 nm no equipamento Espectrofotômetro Analytik Jena – mod. FlashScan 530. Onde foram verificados a quantidade adsorvida do AM pelo BC, qt (mg g<sup>-1</sup>) e eficiência de remoção ( $\eta(\%)$ ), até o equilíbrio na capacidade de adsorção dos BCs utilizando as equações 9 e 10, respectivamente.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (9)$$

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (10)$$

Onde  $V$  é o volume da solução (L),  $C_0$  a concentração do corante inicial e  $C_t$  é a concentração em função do tempo do corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $m$  é a massa do biocarvão (g) (Shi, et al., (2014) e Liu, et al., (2012)).

#### 4.1.2. Estudo cinético de adsorção do azul de metileno

Para os testes de adsorção foram preparados BCs com diferentes quantidades de EPS (FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26). Os ensaios foram realizados utilizando AM ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), ajustado com pH 7. Utilizaram-se 10 mL de AM, na qual foram adicionados 0,01 g de BCs em Erlenmeyer 50 mL e colocados na incubadora Shaker (Jeiotech – mod. SIF-6000). A mistura foi então agitada a 130 RPM e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas, sendo retiradas alíquotas de 1 mL da solução em intervalos de tempo de 30 minutos. As alíquotas foram centrifugadas por 5 min a 12000 RPM e 200  $\mu\text{L}$  do sobrenadante transferido para microplacas de 96 poços, e a absorvância determinada a 630nm no equipamento Locus – mod. LMR-96. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Os dados obtidos foram aplicados no modelo cinético com auxílio do software *Origin 2019b*, OriginLab Corporation, aplicando a função “Nonlinear Curve Fit”, baseado no método de regressão de Levenberg-Marquadt para escolha modelo com o melhor ajuste aos dados experimentais, avaliando os valores  $R^2$  e  $R^2_{\text{adj}}$  (Bonetto et al., 2021).

#### 4.1.3. Experimento de isoterma de adsorção

Foram realizados testes de adsorção nos BCs com variações na concentração de EPS (FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26) foi utilizado uma solução pH 7 e concentrações de 15, 20, 50 e 100 e 200  $\text{mg L}^{-1}$  de AM. Na qual foram colocadas um volume de 10 mL da solução junto com 0,1 g dos BCs em erlenmeyers de 25 mL e agitados na incubadora Shaker (Jeiotech – mod. SIF-6000) a 130 RPM e  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas, quando as concentrações atingiram o equilíbrio. Os dados experimentais obtidos foram correlacionados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

### 4.2.1. Difração de Raios-X

As análises de difração de raios X foram realizadas em difratômetro multi-propósito, marca PANalytical, modelo EMPYREAN com a utilização de ânodo de cobre, com voltagem do gerador de 40,0 kV, corrente do gerador de 20 mA, análise do tipo contínua, com varredura de  $0,02^\circ$  realizado nos ângulos de  $2\theta$  entre  $5-80^\circ$ .

### 4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os BCs obtidos foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) no equipamento Espectrômetro no Infravermelho FRONTIER MIR+SP10 STD (Perkin Elmer) com tecnologia *Attenuated Total Reflectance* (ATR) no intervalo entre  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)

Foram obtidas micrografias e espectroscópicas das superfícies das amostras utilizando o microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo EVO-MA10. As amostras foram previamente preparadas realizando deposição de Ouro e Paládio, e tensão do feixe de elétrons de 10 kV.

### 4.2.4. Analisador de área superficial

Os BCs foram caracterizados utilizando isoterma de adsorção-sorção de  $\text{N}_2$ , em 77 K usando o analisador de sorção de gás, marca QuantaChrome, modelo Novatouch LX2, para determinação da área superficial, análises de volume e distribuição de poros.

### 4.2.5. Determinação do ponto de carga zero

Para determinação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi aplicado o método *drift* proposto por Prahás (2008). Em 6 erlenmeyers de 25 mL foram adicionados 7 mL de solução de NaCl ( $0,01\text{ mol L}^{-1}$ ), sendo ajustados soluções (entre 2 e 12 com intervalos de 2 unidades) utilizando soluções de HCl  $0,01\text{ mol L}^{-1}$  e de NaOH  $0,01\text{ mol L}^{-1}$ . Nestas soluções foram medidas o pH inicial utilizando pHmetro (MS TecnoPan – mod. mPA-210p) e então adicionados 21 mg dos BCs (FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26), e levados para a mesa agitadora (Solab – mod. SL 180DT) em 130 RPM por

24 h, sendo então determinado o pH final.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. OBTENÇÃO DOS BIOCARVÕES COM VARIAÇÃO DE TEMPO

Para preparação dos BCs como o EPS é constituído por apenas 2% de poliestireno, optou-se por utilizar uma solução deste material em D-limoneno e então adicionar fibras de cigarro (acetato de celulose). Neste trabalho, as biomassas foram convertidas em BCs através da pirólise em 500 °C, com a razão de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup> com diferentes tempos de permanência (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12 e 24 h).

Os BCs apresentaram rendimentos variando entre 21 e 24%, em conformidade com os rendimentos para produtos sólidos de pirólise (de 15 a 20%) descritos na literatura (Hazbehian et al., 2022), observou-se que o tempo de permanência não apresentou influência sobre os rendimentos dos BCs, que foram próximos para os BCs, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2:** Rendimento médio percentual obtido dos biocarvões com variações de tempo

Amostra	Tempo de permanência (horas)	Rendimento médio ± desvio padrão da média (%)
FPS-0,5_26	0,5	24,71 ± 0,92
FPS-1_26	1	23,38 ± 1,21
FPS-2_26	2	23,50 ± 1,94
FPS-4_26	4	24,56 ± 0,48
FPS-6_26	6	21,83 ± 0,61
FPS-8_26	8	22,28 ± 0,73
FPS-12_26	12	24,27 ± 1,07
FPS-24_26	24	21,54 ± 3,12

Fonte: Autor, 2024.

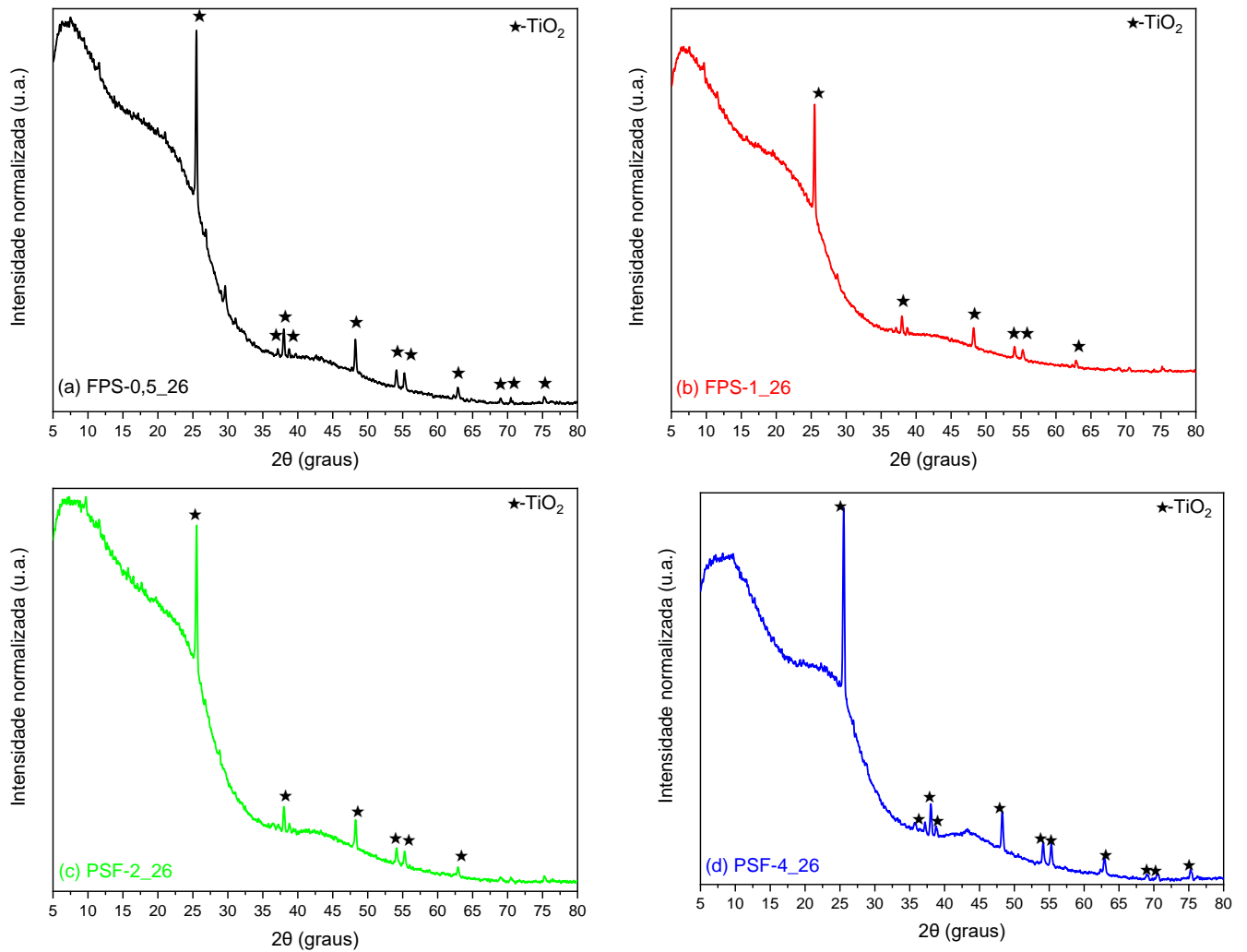
### 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES COM VARIAÇÃO DE TEMPO

#### 5.2.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X dos BCs obtidos do filtros de cigarros são apresentados na Figura 10 e 11, observa-se um halo característico de carbono amorfo em três regiões, no ângulos de 2θ entre 10, 25 e 45°, podendo sugerir uma fase características de acetato de celulose e a fase de anatase de TiO<sub>2</sub> com os picos no ângulo de 2θ em 25,6; 37,8; 38,5 48,4; 54,4; 55,5; 63,0; 68 e

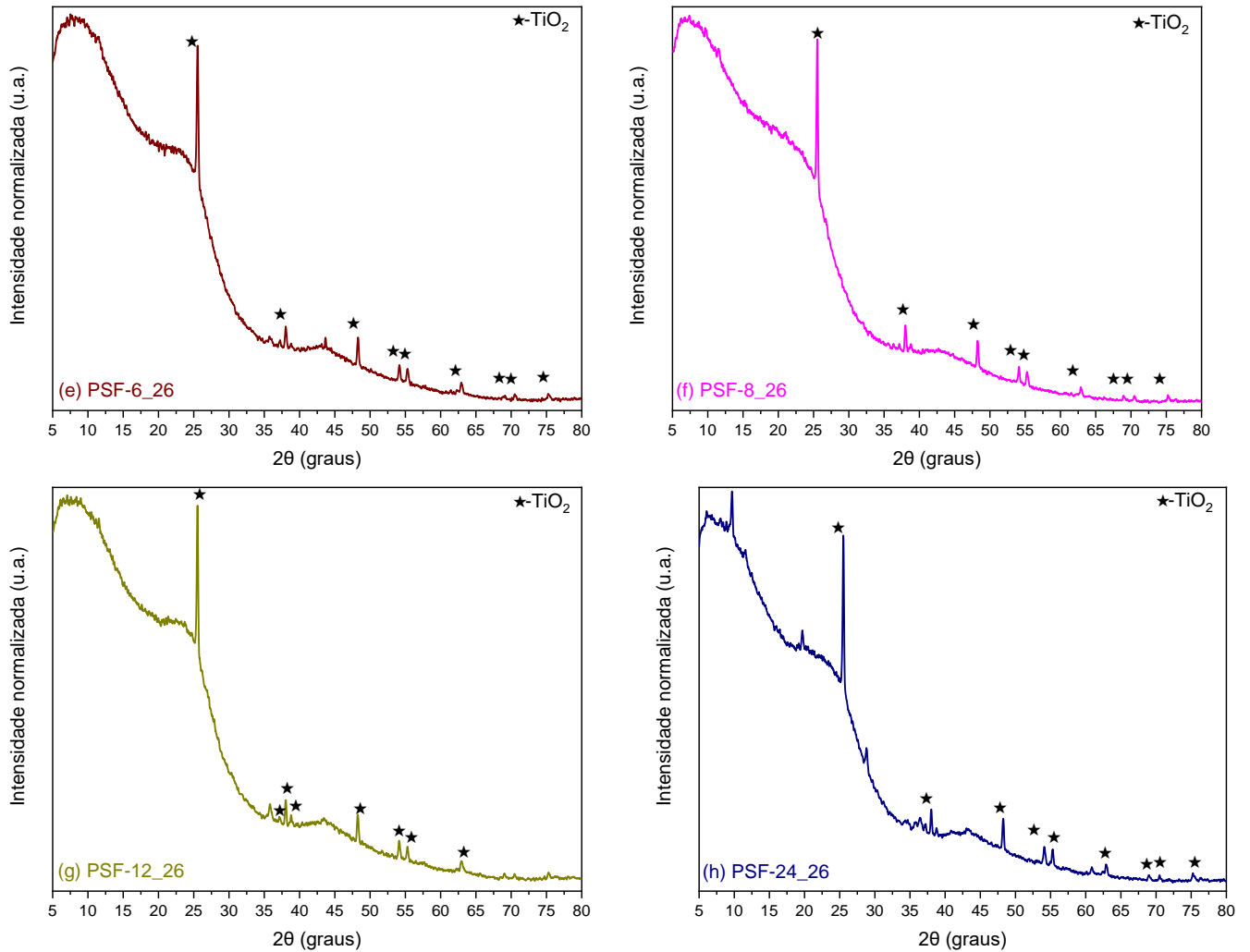
70,6° (Tong et al., 2022, Janković et al., 2023 e Wang et al., 2014). Estes picos de titânio identificados nos difratograma estão de acordo com a *Inorganic Crystal Structure Database* com o cartão padrão ICSD N° 24276.

**Figura 10:** Difratogramas dos BCs com variação de tempo (a) FPS-0,5\_26, (b) FPS-1\_26, (c) FPS-2\_26, (d) FPS-4\_26



Fonte: Autor, 2024.

**Figura 11:** Difratogramas dos BCs com variação de tempo (a) FPS-6\_26, (b) FPS-8\_26, (c) FPS-12\_26, (d) FPS-24\_26



Fonte: Autor, 2024.

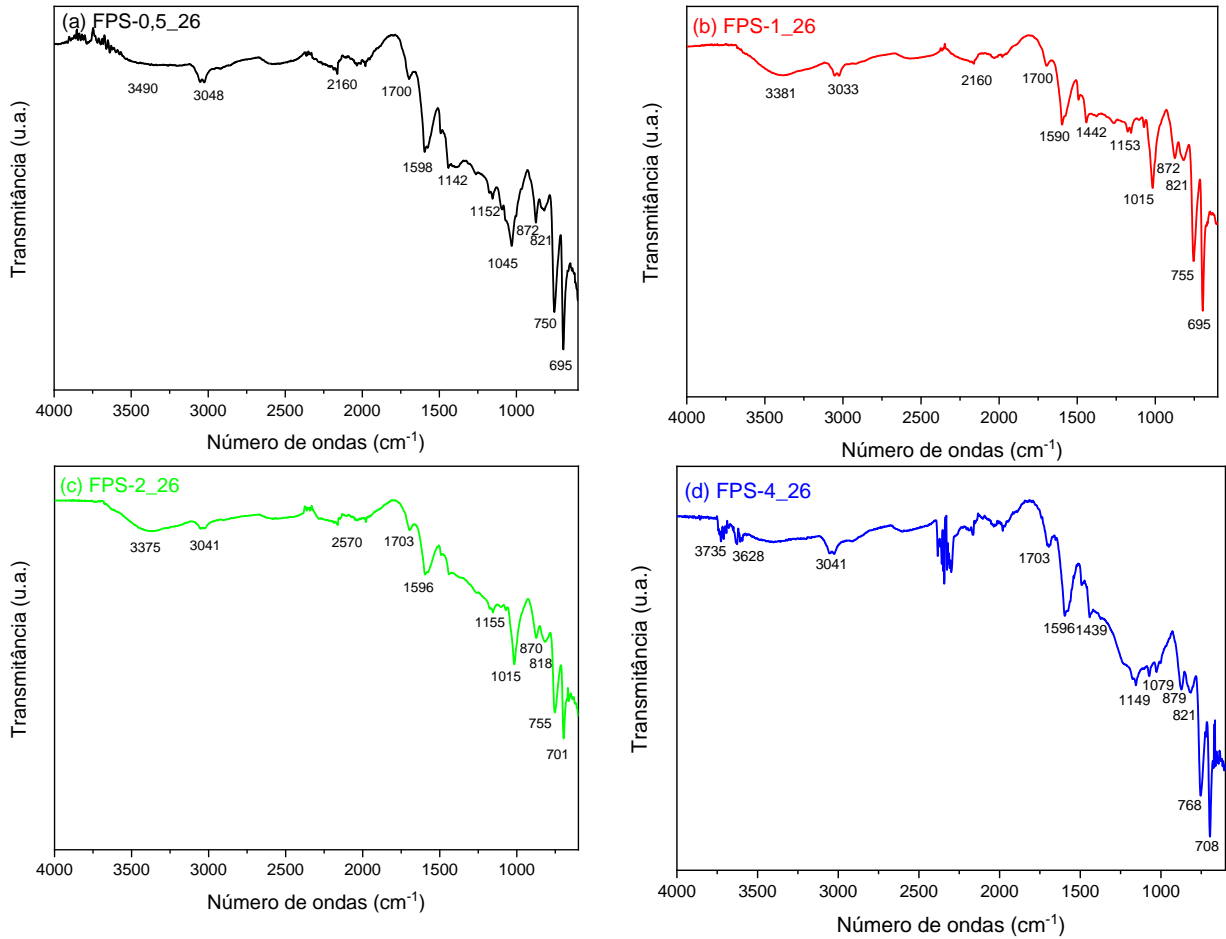
O difratograma do biocarvão FPS-24\_26 apresentou pico no ângulo de  $2\theta$  em aproximadamente  $9,0^\circ$  indicando uma desordem da estrutura cristalina característica de acetato de celulose (Janković et al. 2023).

### 5.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O efeito do tempo de permanência nos grupos funcionais da superfície dos BCs foi analisado por FTIR. Se faz necessário a avaliação da química de superfície dos BCs apresentando grande importância, pois além da porosidade, a eficiência da adsorção é influenciada pela

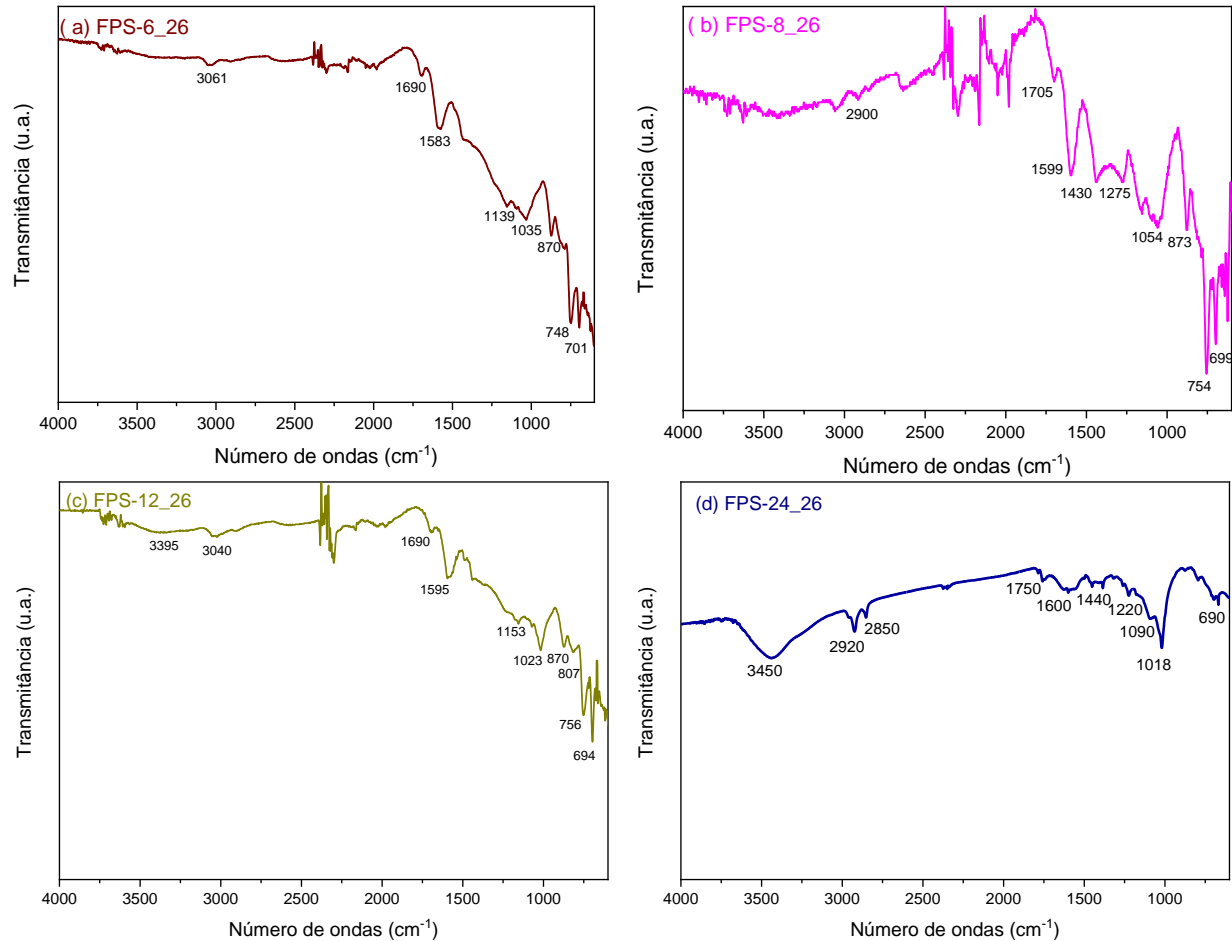
reatividade química da superfície, especialmente pela presença de oxigênio adsorvido quimicamente em diferentes formas de grupos funcionais (Janković et al., 2023).

**Figura 12:** Espectro no infravermelho dos BCs obtidos em diferentes tempos de permanência (a) FPS-0,5\_26, (b) FPS-1\_26, (c) FPS-2\_26, (d) FPS-4\_26



Fonte: Autor, 2024.

**Figura 13:** Espectro no infravermelho dos BCs obtidos em diferentes tempos de permanência (a) FPS-6\_26, (b) FPS-8\_26, (c) FPS-12\_26, (d) FPS-24\_26



Fonte: Autor, 2024.

As bandas descritas na Tabela 3 foram identificadas nos espectros dos BCs (Figura 12 e 13). As bandas em  $2160\text{ cm}^{-1}$ , características de ligações triplas, indicam a presença dessas interações na estrutura do BCs com menores tempos de permanência (FPS-0,5\_26, FPS-1\_26 e FPS-2\_26). À medida que o tempo de permanência aumenta, observa-se a supressão dessas bandas nos BCs, sugerindo a dissociação das ligações triplas e a subsequente formação de ligações simples. Isso é corroborado pelo surgimento das bandas em  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$ , como observado no

FPS-24\_26. Além disso, constatou-se a ausência de bandas nas regiões de  $810\text{ cm}^{-1}$  e  $680\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere a redução ou eliminação de compostos aromáticos na estrutura do FPS-24\_26.

**Tabela 3:** Principais bandas atribuídas nos espectros de FT-IR do biocarvão

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Possíveis atribuições	Referência
3735, 3628 e 3400	presença hidroxilas (O-H)	Armynah et al., 2018, Fan et al., 2021, Janković et al., 2023, Lima et al., 2018 e Pavia et al., 2015.
3000	presença de ligações C-H	Janković et al., 2023
2950 e 2870	estiramento (-C-H) assimétrica e simétrica	Bonetto et al., 2021, Fan et al., 2021, Koochaki et al. 2020 e Pavia et al., 2015
2160	relacionadas as ligações $\text{C}\equiv\text{C}$	Pavia et al., 2015.
1700	presença de grupos carbonilas	Chia et al., 2012 e Janković et al., 2023
1590 e 1440	relacionadas aos alongamentos das ligações $\text{C}=\text{C}$ de compostos aromáticos	Armynah et al., 2018 e Fan et al., 2021
1275	associadas com C-O de álcool	Pavia et al., 2015.
1149	características de C-H de grupos de fenol	Koochaki et al., 2020 e Fan et al., 2021
1050	características de vibrações de alongamento simétrico das ligações C-O ou estiramento C-OH	Armynah et al., 2018 e Chia et al., 2012
821 e 680	associada deformação angular fora do plano de bandas mono-substituídas de anéis aromáticos	Bonetto et al., 2021 e Fan et al., 2018
750	deformação angular do grupo etila	Sharma et al., 2014

Fonte: autor, 2024

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

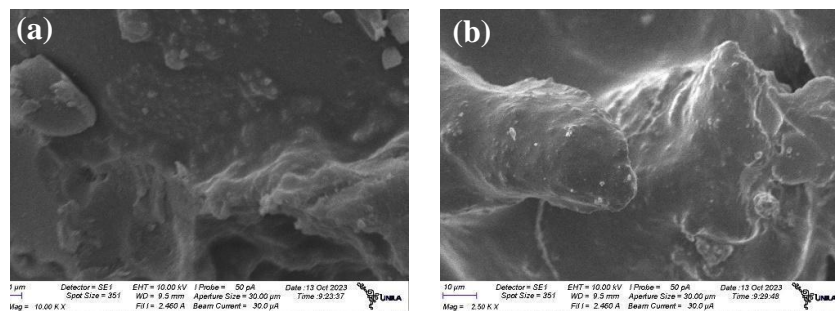
Nos BCs das amostras FPS-0,5\_26 (Figura 14(a)), FPS-1\_26 (Figura 14(b)), FPS-2\_26 (Figura 14(c)), observa-se um material com morfologia irregular com aglomerados e partículas menores, apresentando uma superfície lisa, compacta e homogênea. Já no FPS-2, material com maior tempo de permanência, observa-se a presença de orifícios na superfície do material. O FPS-1\_26 e FPS-2\_26, apresentam morfologias menos uniformes e mais angulosas, enquanto o FPS-0,5\_26, material com menor tempo de pirólise apresenta morfologia mais arredondada.

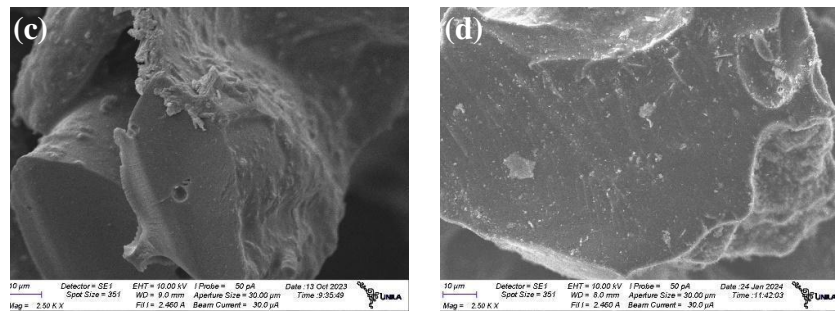
Os BCs FPS-4\_26 (Figura 14(d)) e FPS-6\_26 (Figura 15(a)), apresentam superfície homogênea, lisa e compacta com poucas irregularidades e ausência de orifícios. O aumento do tempo de permanência no FPS-8\_26 (Figura 15(b)), fez com que o BC apresente-se uma morfologia diferente dos BCs com tempos inferiores, no qual apresentou algumas elevações significativas em formato esférico, apresentando uma morfologia compacta e uma superfície lisa com algumas irregularidades.

No BC FPS-12\_26 (Figura 15(c)), exibiu uma morfologia com formato esférico similar ao FPS-8\_26, com maiores irregularidades na superfície e presença de orifícios. O FPS-24\_26 (Figura 15(d)), exibiu uma morfologia muito diferente dos demais BCs, apresentando uma grande quantidade de aglomerados, sendo possível observar a presença dos orifícios.

O aumento das irregularidades da superfície observadas nos BCS, são atribuídos a despolimerização da celulose, decorrentes de um longo tempo de permanência durante o processo de pirólise podendo facilitar as reações de desidratação, condensação ou polimerização e aromatização dos componentes celulósicos que dão origem à formação de micropartículas em formato esféricos (Cai et al., 2016 e Lima et al., 2018). O aumento do tempo de permanência, gera um aumento da degradação térmica dos óleos/cera, dominados por estireno e oligômeros de estireno, produto da pirólise do EPS, podem gerar maior irregularidades na superfície dos BCs (Williams, Williams, 1999)

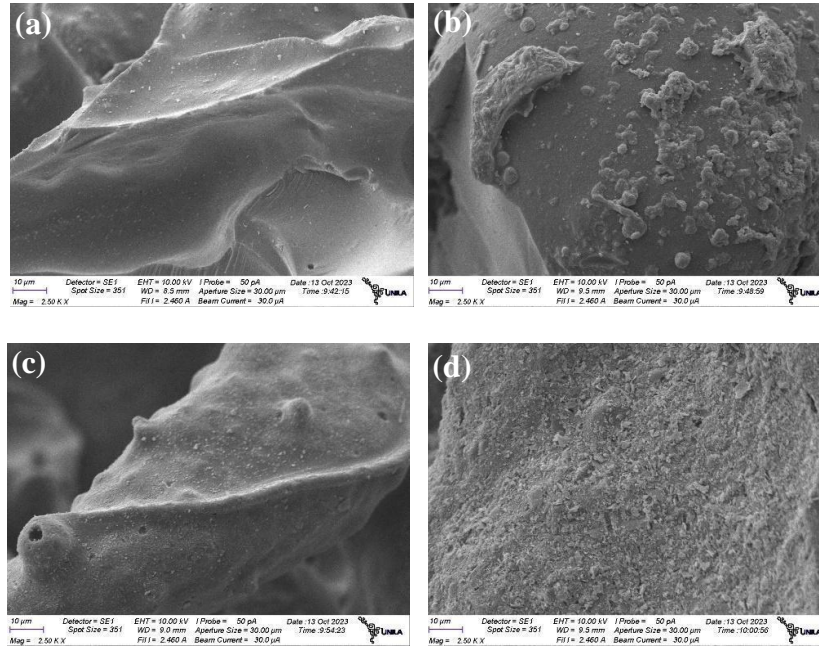
**Figura 14:** Microscopias eletrônicas de varreduras (a)FPS-0,5\_26 (b)FPS-1\_26, (c)FPS-2\_26, (d) FPS-4\_26





Fonte: Autor, 2024.

**Figura 15:** Microscopias eletrônicas de varreduras (a)FPS-6\_26 (b)FPS-8\_26, (c)FPS-12\_26, (d) FPS-24\_26



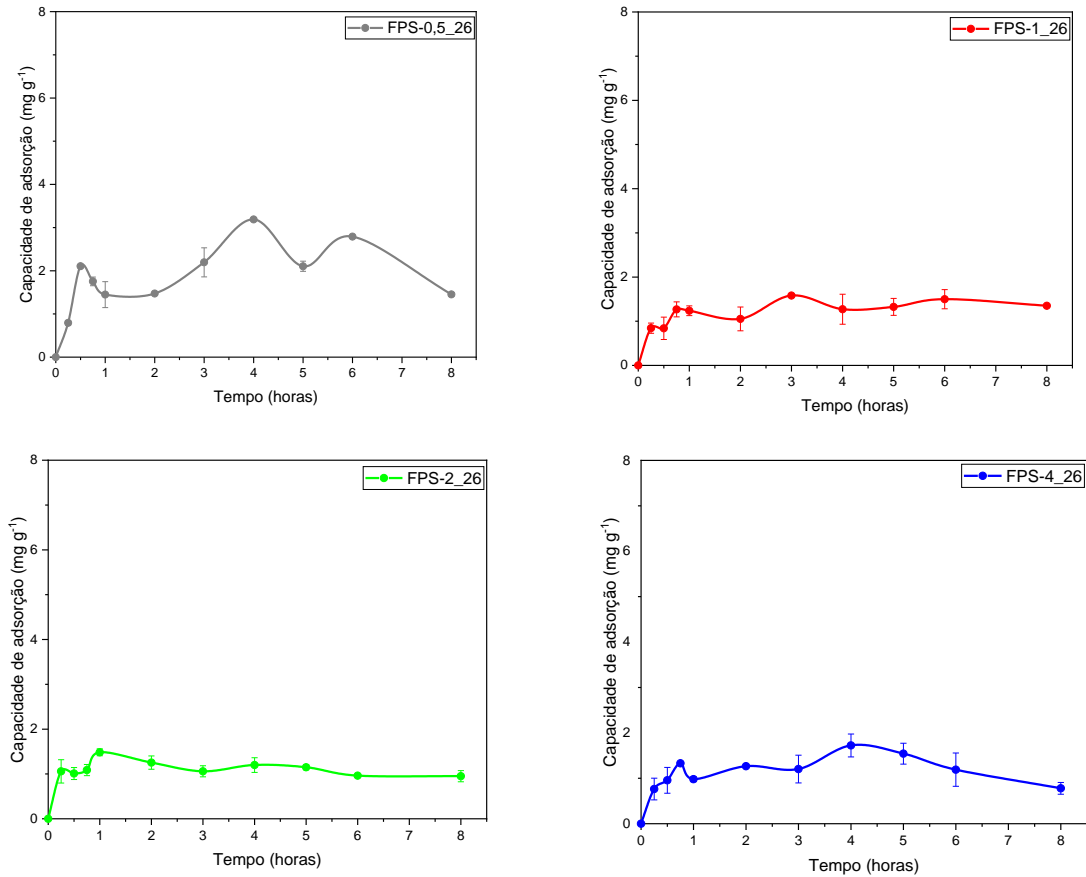
Fonte: Autor, 2024.

### 5.2.3 Ensaio de adsorção

Os BCs (FPS-0,5\_26, FPS-1\_26, FPS-2\_26, FPS-4\_26, FPS-6\_26, FPS-8\_26, FPS-12\_26 e FPS-24\_26) foram submetidos a ensaios de adsorção utilizando AM ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) como corante padrão, os dados obtidos no foram aplicados nas Equações 9 para calcular a capacidade de adsorção ( $Q_t$ ) (Figura 16 e 17), que determina a habilidade do BCs em remover o corante. Notoriamente, os BCs produzidos com maior tempo de permanência na pirólise, apresentaram a melhor capacidade de adsorção que podem estar associadas aos aumentos de irregularidades na superfície e ausência

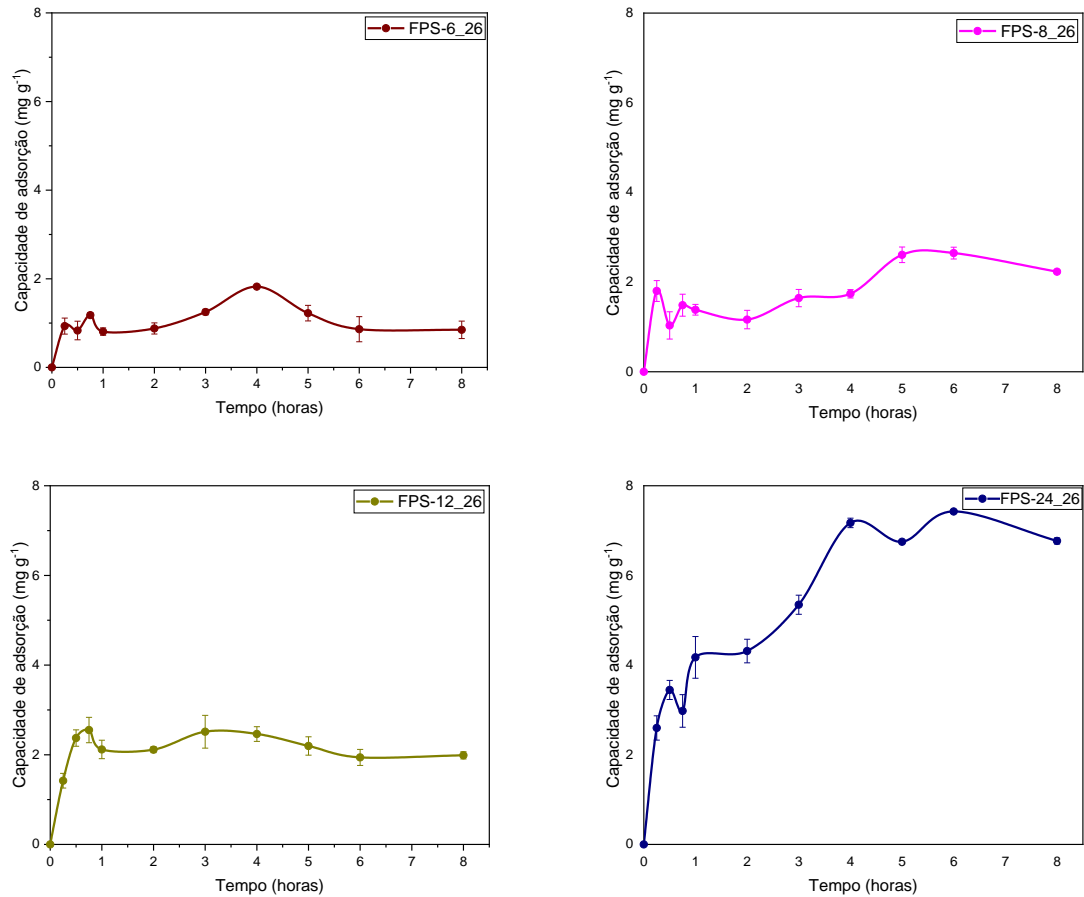
dos compostos aromáticos e diminuição dos graus de insaturação observados na química de superfície do FPS-24\_26.

**Figura 16:** Capacidade de adsorção dos BCs (a) FPS-0,5\_26; (b) FPS-1\_26; (c) FPS-2\_26 e (d) FPS-4\_26.



Fonte: Autor, 2024.

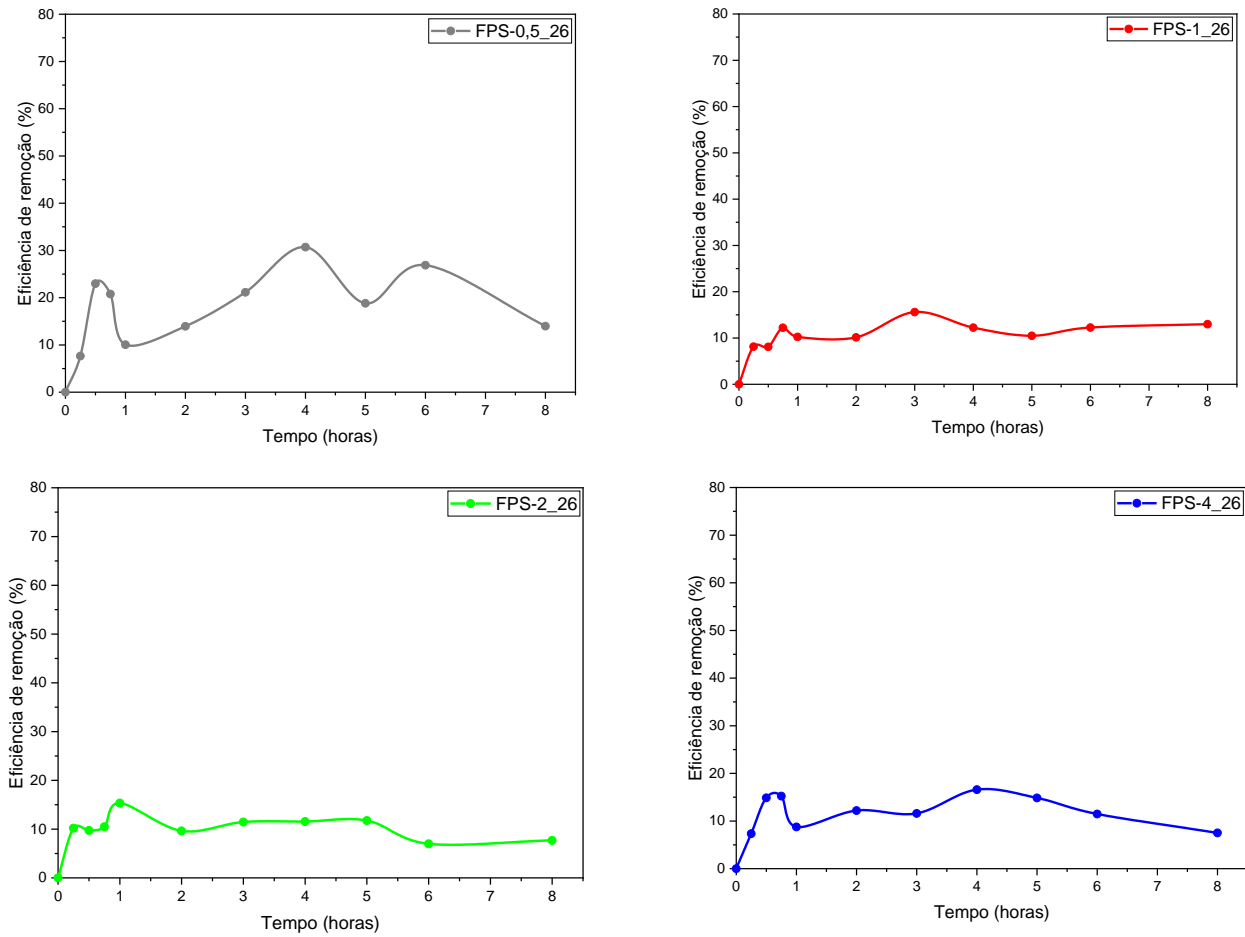
**Figura 17:** Capacidade de adsorção dos BCs (a) FPS-6\_26; (b) FPS-8\_26; (c) FPS-12\_26 e (d) FPS-24\_26.



Fonte: Autor, 2024.

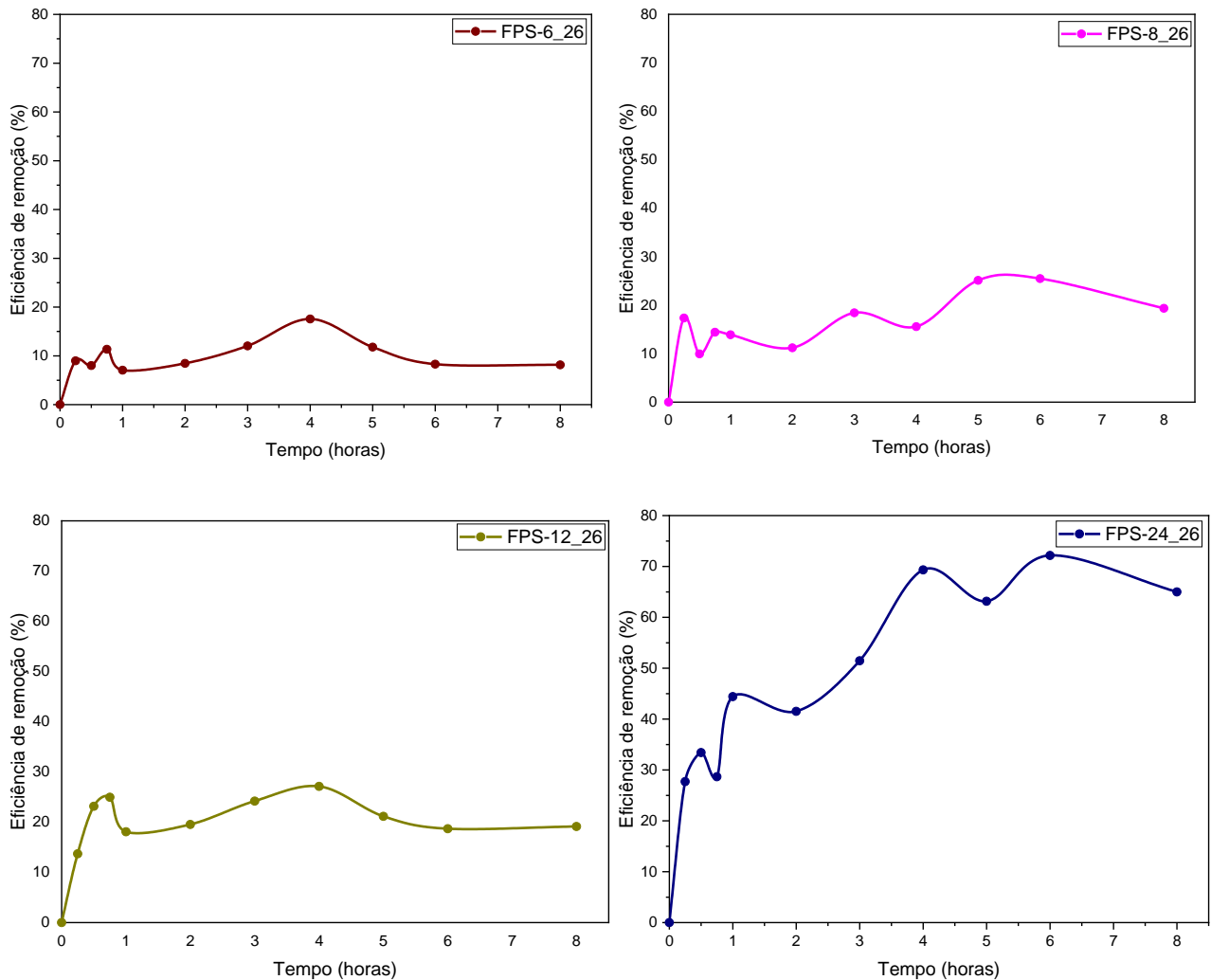
Os dados do ensaio foram utilizados para calcular a Eficiência de remoção ( $\eta$  (%)) do AM (Figura 18 e 19), permitindo determinar quão o BC se apresentou na remoção do AM em função do tempo até atingir equilíbrio. Observou-se que o BCs apresentou uma mudança de forma lenta e progressiva em função do aumento do tempo de permanência.

**Figura 18:** Eficiência de adsorção dos BCs (a) FPS-0,5\_26;(b) FPS-1\_26; (c) FPS-2\_26; (d) FPS-4\_26;



Fonte: Autor, 2024.

**Figura 19:** Eficiência de adsorção dos BCs (a) FPS-6\_26;(b) FPS-8\_26; (c) FPS-12\_26 e (d) FPS-24\_26;

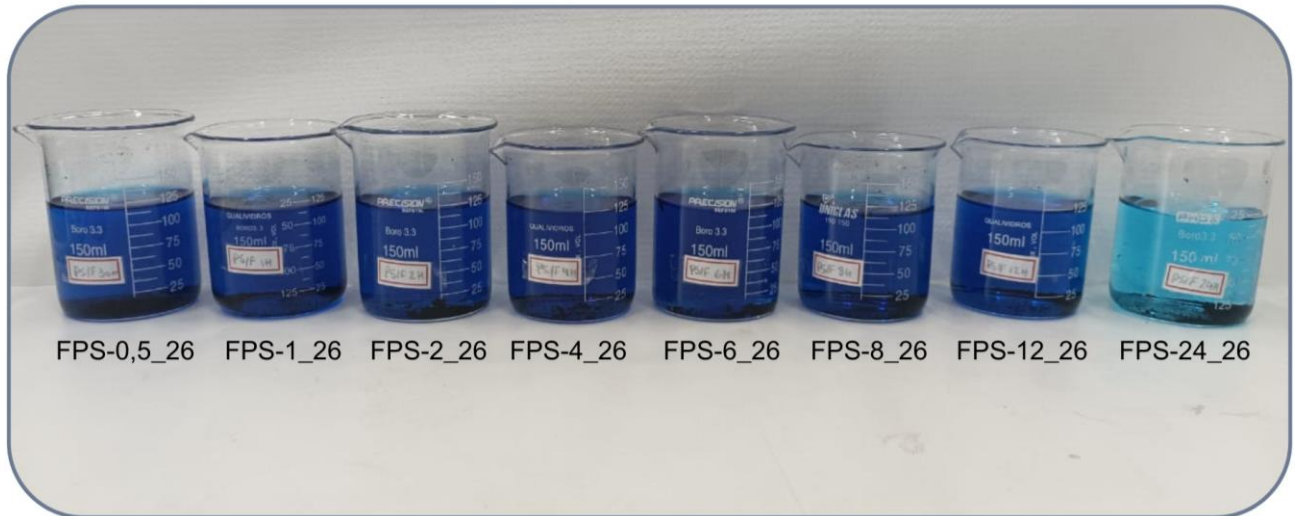


Os ensaios de adsorção da solução aquosa de AM indicaram que o material pirolisado por maior tempo de permanência (FPS-24\_26), apresentou melhor capacidade e eficiência na adsorção do corante em relação aos demais materiais (Figura 19(d)).

Durante o ensaio, foi possível observar uma mudança de coloração da solução (Figura 20), com uma eficiência de remoção de aproximadamente 60% após 8 horas, enquanto os demais BCs analisados apresentaram uma eficiência de aproximadamente 20% no mesmo tempo de ensaio. Os BCs pirolisados por menos de 12 horas apresentaram baixa capacidade e eficiência de adsorção do AM, entre 0,77-2,2 mg g<sup>-1</sup> e 7-19%, respectivamente. A alta adsorção do corante AM pelo FPS-

24\_26 pode estar relacionada com as irregularidades da superfície e/ou aumento dos grupos aromáticos e carbonilas.

**Figura 20:** Soluções após o término do ensaio de adsorção com AM



Fonte: Autor, 2024.

Diante disso, o tempo de pirólise dos BCs foi fixado em 24 horas e a concentração de EPS variada, com a finalidade de avaliar o efeito deste na capacidade de adsorção do AM.

### 5.3. OBTENÇÃO DOS BIOCÁRVÕES COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO

O BC produzido de filtros de cigarros, sem a adição de EPS, registaram rendimento de aproximadamente 16%, valores abaixo dos geralmente descrito para resíduos sólidos submetidos à pirólise, no entanto, encontram em conformidade com valores descritos por Janković et al., (2023), para pirólise de filtros de cigarros (entre 10-15%).

Assim, foi possível observar que a utilização do EPS aumentou o rendimento médio percentual dos BCs, conforme apresentado na Tabela 4. Sugerindo assim que, nos experimentos realizados, o rendimento é mais influenciado pela matéria prima e não pelo tempo de permanência do material em pirólise de filtros de cigarro e EPS.

**Tabela 1:** Rendimento médio percentual obtido dos biocarvões com variações de concentração de EPS

Amostra	Tempo de permanência (horas)	Rendimento médio $\pm$ desvio padrão da média (%)
---------	------------------------------	---

PS-24_26	24	$5,24 \pm 3,55$
FPS-24_13	24	$21,67 \pm 0,61$
FPS-24_6	24	$21,13 \pm 0,05$
FPS-24_0	24	$16,76 \pm 0,22$

Fonte: Autor, 2024.

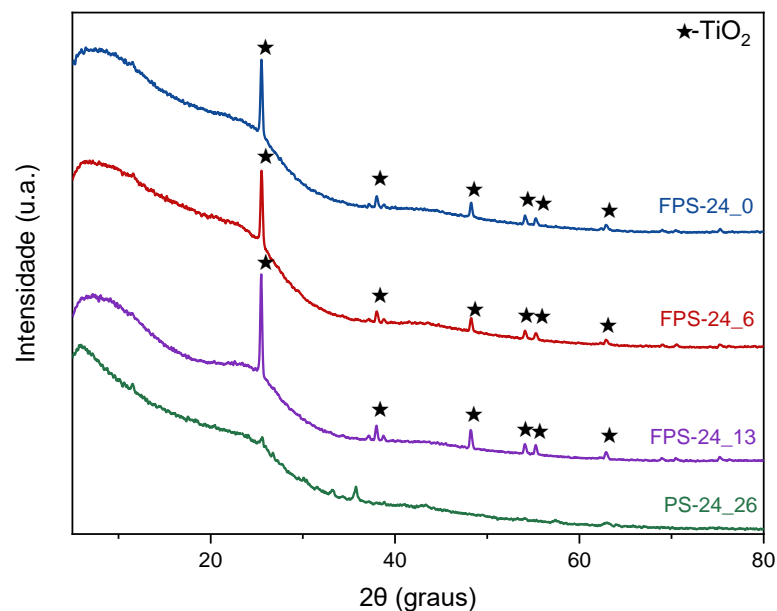
O PS-24\_26 apresentou rendimento muito baixo, aproximadamente 5%, portanto este BC não foi utilizado nos ensaios de adsorção do AM.

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANDIDO

##### 5.4.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras FPS-24\_0, FPS-24\_6 e FPS-24\_13, (Figura 21) foi verificado que a estrutura cristalina do material não sofreu alteração com a variação da concentração do EPS, apresentaram fases de anatase de  $\text{TiO}_2$  com os picos no ângulo de  $2\theta$  em  $25,6; 37,8; 38,5; 48,4; 54,4; 55,5; 63,0; 68$  e  $70,6^\circ$  as regiões de carbono amorfo nos ângulos de  $2\theta$  entre  $10, 25$  e  $45^\circ$ , referentes às fases de acetato de celulose. O BC obtido do EPS (OS-24\_26) apresentou uma estrutura totalmente amorfa.

**Figura 21:** Difratograma dos biocarvões FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e PS-24\_26



Fonte: Autor, 2024.

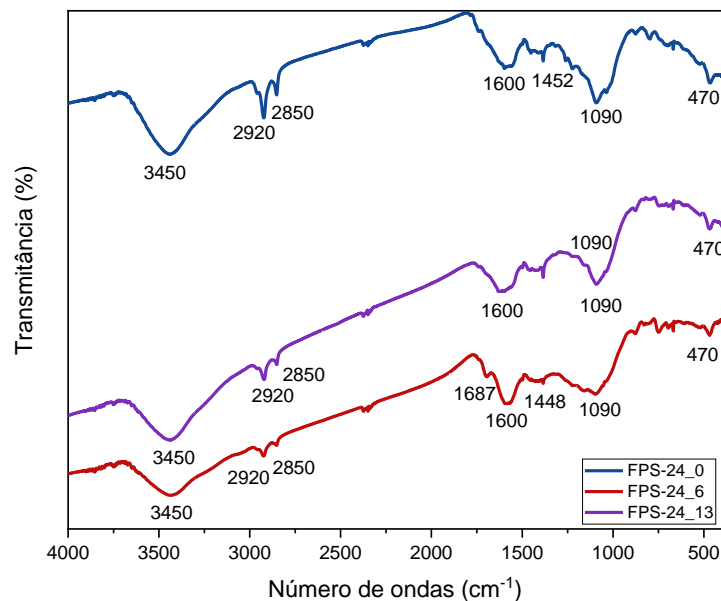
#### 5.4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras FPS-24\_0, FPS-24\_6 e FPS-24\_13, mostraram-se bastante similares, com bandas em 3450, 2920, 2850, 1600, 1450, 1090, 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 22).

As bandas características do estiramento de ligação O-H na região de 3450  $\text{cm}^{-1}$  (Armynah et al., 2018 e Janković et al., 2023). A região 2920-2850 são característicos de acetato de celulose associados a bandas de vibração assimétricas de C-H, presente nas amostras (Janković et al., 2023).

As bandas das regiões de 1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas aos alongamentos das ligações C=C de compostos aromáticos (Armynah et al., 2018 e Fan et al., 2021) e em 1680  $\text{cm}^{-1}$  sugerem grupos de carbonilas, presente no FPS-24\_13 e nas regiões 1090  $\text{cm}^{-1}$  as bandas sugerem vibrações de alongamento simétrico das ligações C-O ou estiramento C-OH (Armynah et al., 2018 e Chia et al., 2012) e entre 600-400  $\text{cm}^{-1}$  características de metal-Oxigênio (M-O), corroborando com os difratogramas que apresentaram  $\text{TiO}_2$  (Nayan et al., 2019).

**Figura 22:** Espectroscopia dos BCs com variação de EPS



Fonte: Autor, 2024.

### 5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)

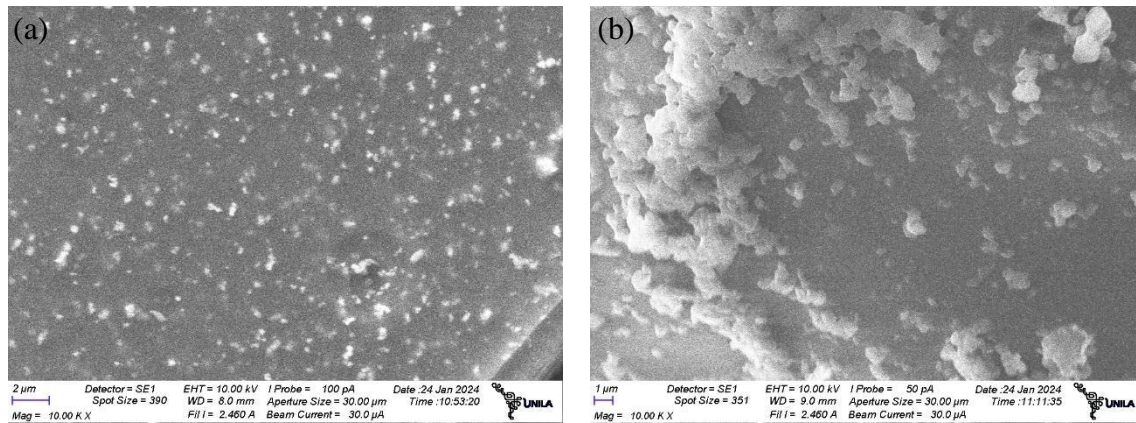
Conforme se observa nas microscopias de varredura eletrônicas, o FPS-24\_13 apresenta uma morfologia compacta, homogênea e com grandes deformidades na superfície, já o BC FPS-24\_6 apresentou superfície lisa e com deformidades (Figura 23).

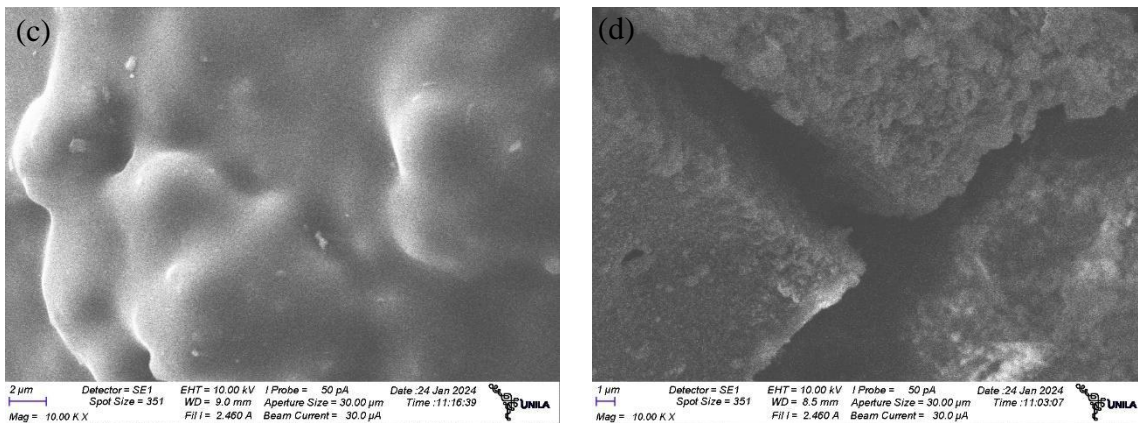
O BC FPS-24\_0 apresentou uma superfície lisa, homogênea, compacta e com poucas irregularidades e sendo possível observar a presença de algumas depressões na superfície do material, no entanto não apresenta orifícios.

No entanto, o PS-24\_26 apresenta uma superfície com deformidades como rachaduras, superfícies rugosas e a presença de orifícios, também observados em BCs obtidos de EPS e folhas de amêndoas (Adeniyi et al. 2022).

Assim, podemos sugerir que tanto o tempo de permanência quanto às variações de EPS apresentaram influência na morfologia do material, gerando superfícies com irregularidades, assim como a presença de rachaduras que podem ser decorrentes da presença de EPS.

**Figura 23:** Microscopia eletrônica de varredura (a) FPS-24\_0, (b) FPS-24\_6 (c) FPS-24\_13 e (d) PS-24\_26





Fonte: Autor, 2024.

Nos espectros de energia dispersiva (EDS) (Anexos (1 a 5)), se observa a presença de forma predominante de C e O em todas as amostras.

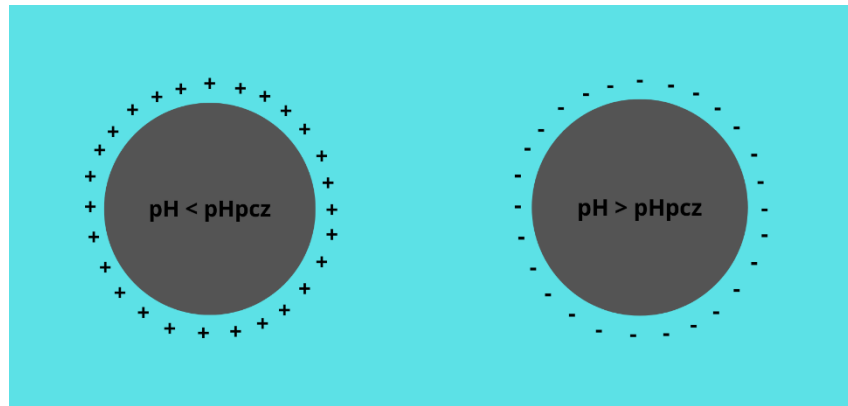
No entanto, pode ser observado outros elementos como Mg, Al, Si, em concentrações menores que 2% da massa do FPS-24\_26, também observado presença de Al no BC PS<sub>0,26</sub>, o que sugere uma contaminação dos materiais utilizados, seja por contato ou exposição ou durante o processo de fabricação dos filtros e EPS.

#### 5.4.4. Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Uma característica importante para os materiais adsorventes é o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), pois dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  indica o valor de pH no qual as cargas elétricas se apresentam nulas na superfície do material, ou seja, número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas.

Quando o pH do meio é maior que  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , o material adsorvente possui cargas positivas na superfície, favorecendo a adsorção de compostos com cargas negativas, se o pH do meio é menor que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , o material apresenta cargas negativas, favorecendo a adsorção de compostos com cargas positivas (Figura 24) (Bonetto et al., 2021 e Almeida et al. 2023).

**Figura 24:** Relação de cargas com pH e  $\text{pH}_{\text{pzc}}$



Fonte: (adaptado Oliveira et al., 2019).

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) dos BCs foram determinados pelo método Prahas et al., (2008), utilizando 21 mg em 7 mL de soluções com pH ajustado entre 2 e 12 com intervalos de 2, sendo mensurados o pH inicial, agitados por 24h e mensurados o pH final, realizada a fim de determinar a carga superficial, os valores obtidos estão presentes na Tabela 5.

**Tabela 2:** Valores de pH do ponto de carga zero dos biocarvões

<b>Biocarvão</b>	<b><math>\text{pH}_{\text{pzc}}</math></b>
FPS-24_26	6,0
FPS-24_13	8,0
FPS-24_6	6,4
FPS-24_0	4,0

Fonte: Autor, 2024.

Avaliando os diferentes valores dos pontos de cargas dos materiais, foi realizado adsorção em pH 7 visando minimizar a competição entre os íons de  $\text{H}^+$  e os cátions do AM, em pH 7 o corante apresenta cargas neutras, enquanto o BC FPS-24\_13 apresenta carga positiva e os demais (FPS-24\_0, FPS-24\_6 e FPS-24\_26) apresentam cargas negativas.

Além do pH 7 estar de acordo com as resoluções vigentes do CONAMA n° 430/2011, que estipulam os valores para descarte de pH entre 5 e 9, sendo os valores limites de efluentes de lavanderias industriais no meio ambiente.

Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos anteriores que realizaram a absorção do corante do AM utilizando BCs de acetato de celulose ou poliestireno expandido. No entanto, alguns trabalhos anteriores realizaram estudos do ponto de carga zero em BCs aplicados em adsorção do AM, como Saeed et al., (2020), produziu BC através do processo de pirólise de algas marinhas, o material apresentou  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  6, utilizou o teste F para análise de variância da

ANOVA e verificou que o pH influenciou significativamente a capacidade de adsorção, avaliou que o pH ideal para análise de adsorção do AM é em pH 4, constatando que pH superiores diminuem drasticamente a capacidade de adsorção.

Bonetto e colaboradores (2021), realizou a obtenção de BC através da pirólise do bagaço da maçã e obteve um BC com  $pH_{pcz}$  igual a 4,1 e o experimentos para adsorção do corante AM em pH igual a 3 apresentaram baixa interação entre o corante e o BC, enquanto para pH igual a 10, a carga superficial do material era negativa e favoreceu a interação entre o BC e o corante.

O biocarvão (BC) obtido de algas marinhas (Saeed et al., 2020) apresentou carga negativa em pH 4, enquanto o azul de metileno (AM) exibe carga positiva, o que resulta em uma interação eletrostática entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, o BC obtido de bagaço de maçã (Bonetto et al., 2021) apresentou carga positiva em pH 3, assim como o AM, o que gerou uma repulsão entre as cargas. No entanto, em pH 10, o BC, com carga negativa, apresentou melhor capacidade de adsorção, já que o AM estava em sua forma neutra.

#### 5.4.5. Análise de área superficial

Foi feita a análise da área superficial para o BCs FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, onde se observou que são mesoporosos com diâmetro de poros superiores 2 nm, o raio médio não apresentou variação em relação a concentração de EPS, no entanto, o volume de poro e a área superficial dos BCs foi reduzindo com o aumento da concentração do EPS.

O FPS-24\_0 apresentou a maior área superficial ( $213,4519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) indica que ausência do EPS torna a estrutura mais porosa, havendo uma diminuição progressiva com aumento da concentração de EPS, conforme observado no FPS-24\_6 ( $174,2935 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), FPS-24\_13 ( $131,9465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e a menor área superficial para FPS-24\_26 ( $75,5180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), conforme observado na Tabela 6.

Os dados obtidos para a área superficial são próximos aos reportados em outros estudos de BCs de filtros de cigarro, em que apresentaram raio médio de 2,30 nm e 3,74 nm foi obtido em BCs com tempo de permanência de 48 e 72h, respectivamente e temperatura de  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente (Lima et al., 2018). Janković et al., (2023) obteve um raio médio de 3.17 nm, para BCs obtidos com temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , com tempo de permanência de 1 h e baixa área superficial de  $55,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Em contrapartida, Zhang e outros colaboradores, (2021) verificaram valores de área superficial de acima de  $701,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  obtidos em processo hidrotermal, com temperatura de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas (Zhang et al., 2021).

**Tabela 3:** Área superficial, volume e raio médio de poro

Biocarvão	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Raio médio de poro (nm)	Volume de poro ( $\text{cc g}^{-1}$ )
FPS-24_0	213,4519	1,1447	0,1058
FPS-24_6	174,2935	1,2915	0,0947
FPS-24_13	131,9465	1,2627	0,0758
FPS-24_26	75,5180	1,2406	0,0456

Fonte: Autor, 2024.

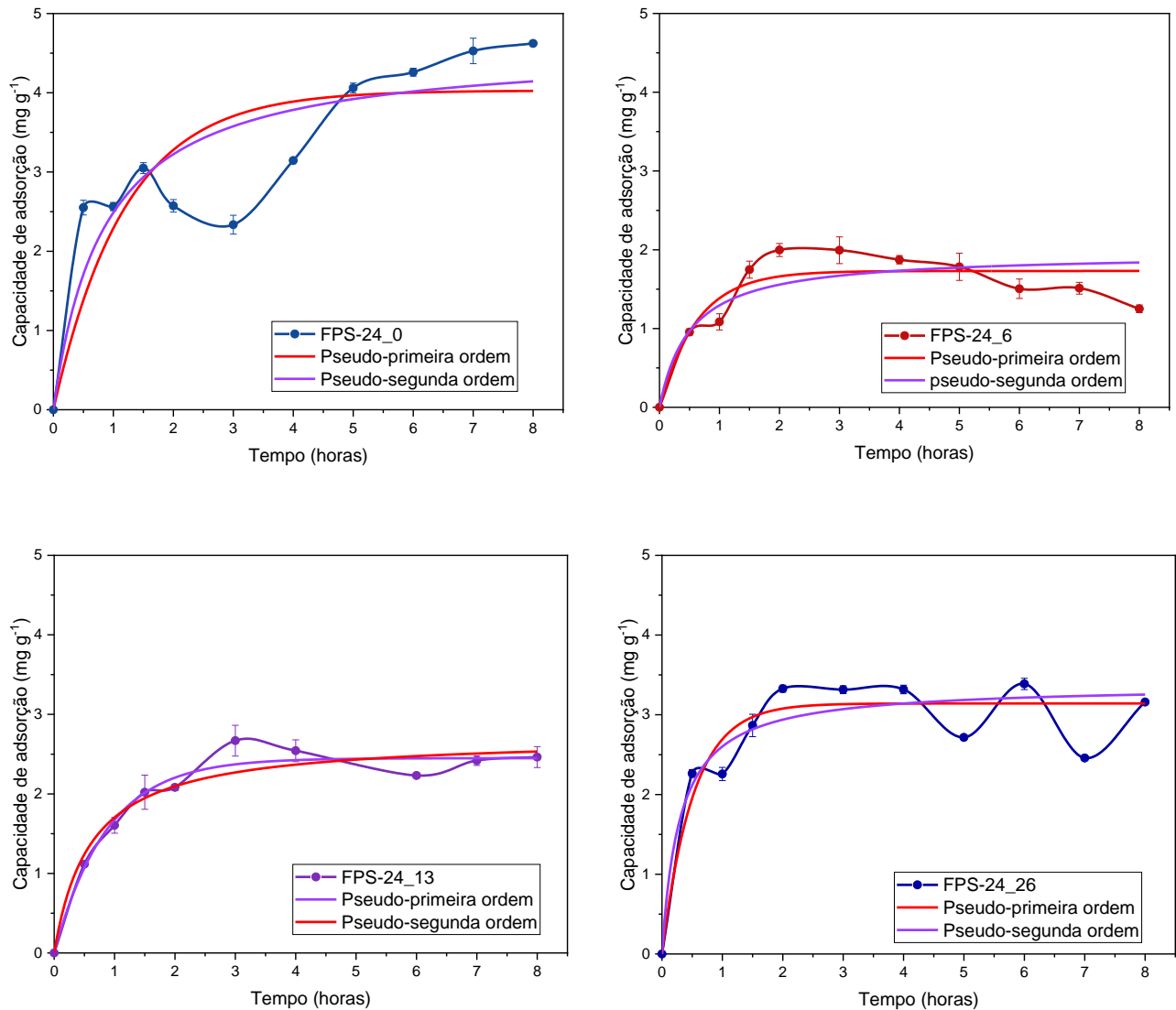
#### 5.4.6. Cinética de adsorção

Para realizar a investigação do mecanismo de adsorção vários modelos são sugeridos, dentre eles foram utilizados os modelos cinético pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aplicados para descrever a cinética de adsorção dos BCs preparados e AM os resultados deste modelo na Tabela 7 e Figura 25 (Saeed et al., 2020).

Foi avaliada a capacidade de adsorção ( $q_{e, \text{exp}}$ ) dos BCs FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, conforme apresentado na Figura 25. A presença do EPS nas amostras parece favorecer o período de tempo para alcançar esse equilíbrio. Os BCs com EPS (FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26), a partir das 2h já apresentaram uma condição de equilíbrio, exceto a FPS-24\_26 com um ponto fora, enquanto a amostra sem EPS (FPS-24\_0), durante as 8 h, não apresentou a mesma condição de equilíbrio.

Os BCs produzidos a partir de filtro de cigarro e EPS apresentaram capacidades de adsorção de aproximadamente  $1,7$ ,  $2,4$  e  $3,3 \text{ mg g}^{-1}$  para os FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, respectivamente. O FPS-24\_0 apresenta capacidade de adsorção que tende a  $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Figura 25:** Aplicação do modelo cinético



Fonte: Autor, 2024.

Valores elevados de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  e valor baixo de  $\chi^2$  indicam que o modelo seja mais adequado para descrever a adsorção (Bonetto, 2019 e Saeed et al., 2020). Em conformidade aos valores  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ ,  $\chi^2$  e aos valores  $q_{e, calc}$  próximo aos valores  $q_{e, exp}$  sugerem que o modelo pseudo-primeira ordem descreveu melhor o processo de adsorção dos BCs FPS-24\_6 e FPS-24\_13. Enquanto, o modelo pseudo-segunda ordem apresentou valores de  $q_e$  igual aos valores experimentais para os FPS-24\_0 e FPS-24\_26. Sugerindo assim, que a adsorção física seja predominante nos BCs FPS-24\_6 e FPS-24\_13 e química nos FPS-24\_0 e FPS-24\_26 (Saeed et al., 2019 e Ge et al., 2023).

**Tabela 4:** Parâmetros cinéticos dos modelos de adsorção do AM nos BCs

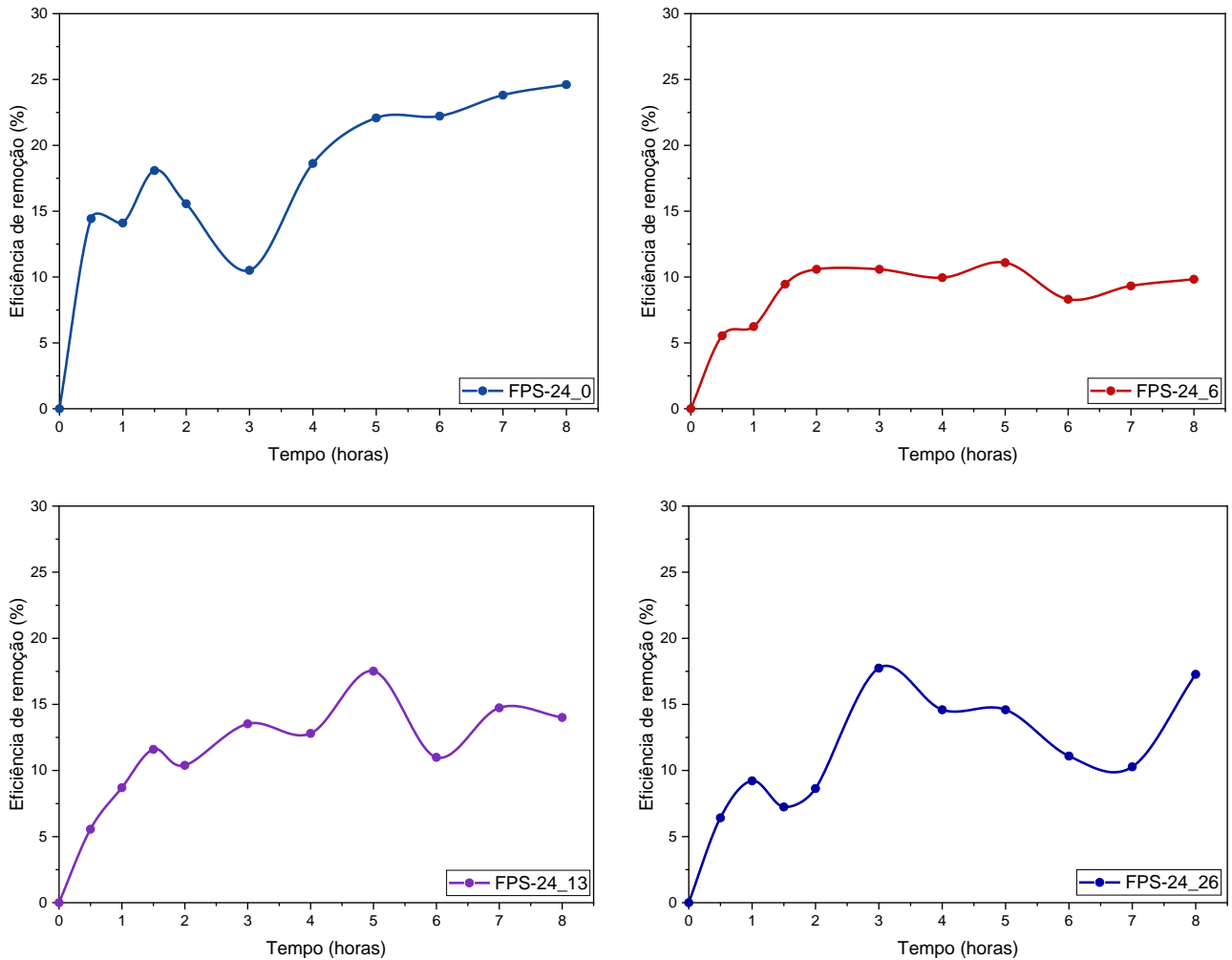
	Biocarvão			
	FPS-24_0	FPS-24_6	FPS-24_13	FPS-24_26
<b>Pseudo-primeira ordem</b>				
$q_{e, calc}$	3.996	1.731	2.449	3.142
$K_1$	0.868	1.609	1.151	1.945
$R^2$	0.743	0.811	0.971	0.903
$R^2_{adj}$	0.714	0.792	0.968	0.892
$\chi^2$	0.502	0.071	0.022	0,107
<b>Pseudo-segunda ordem</b>				
$q_{e, calc}$	4.579	1.956	2.722	3.374
$K_2$	0.260	1.000	0.615	1.000
$R^2$	0.821	0.725	0.950	0.896
$R^2_{adj}$	0.801	0.697	0.944	0.884
$\chi^2$	0.355	0.103	0.038	0,115

Fonte: Autor, 2024.

A constante cinética  $K$ , tem como finalidade indicar a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio, quanto maior seu valor menor tempo necessário, o inverso também é válido. Diante disso, podemos sugerir que o FPS- 24\_26 e FPS-24\_6 vão atingir o equilíbrio em tempos inferiores do que os demais BCs (Bonetto, 2021 e Plazinski, Rudzinski, Plazinska, 2009).

A taxa percentual de remoção foi medida e encontrados valores, nos tempos máximos de 23,0; 9,8; 13,0 e 14,5 %, para os FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26 respectivamente, conforme apresentado na Figura 26. O BC produzido sem EPS removeu uma quantidade maior de AM do que aqueles com EPS, no entanto, Ge e colaboradores, (2023) obtiveram BC de bambu com taxa percentual de remoção de AM com valores superiores (99,5%). Entre os BCs produzidos com EPS observou-se um aumento progressivo nos valores da taxa percentual de remoção com o aumento das concentrações de EPS.

**Figura 26:** Eficiência de remoção do AM

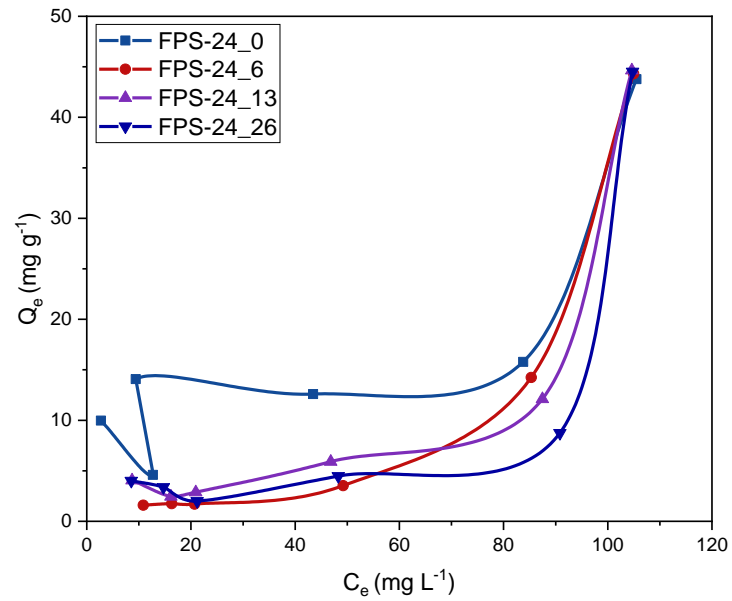


Fonte: Autor, 2024.

#### 5.4.7. Isotermas de adsorção

A adsorção dos BCs pode ser avaliada de acordo com as isotermas de adsorção, descrevendo o comportamento entre o AM e os BCs, sendo expressos de forma gráfica.

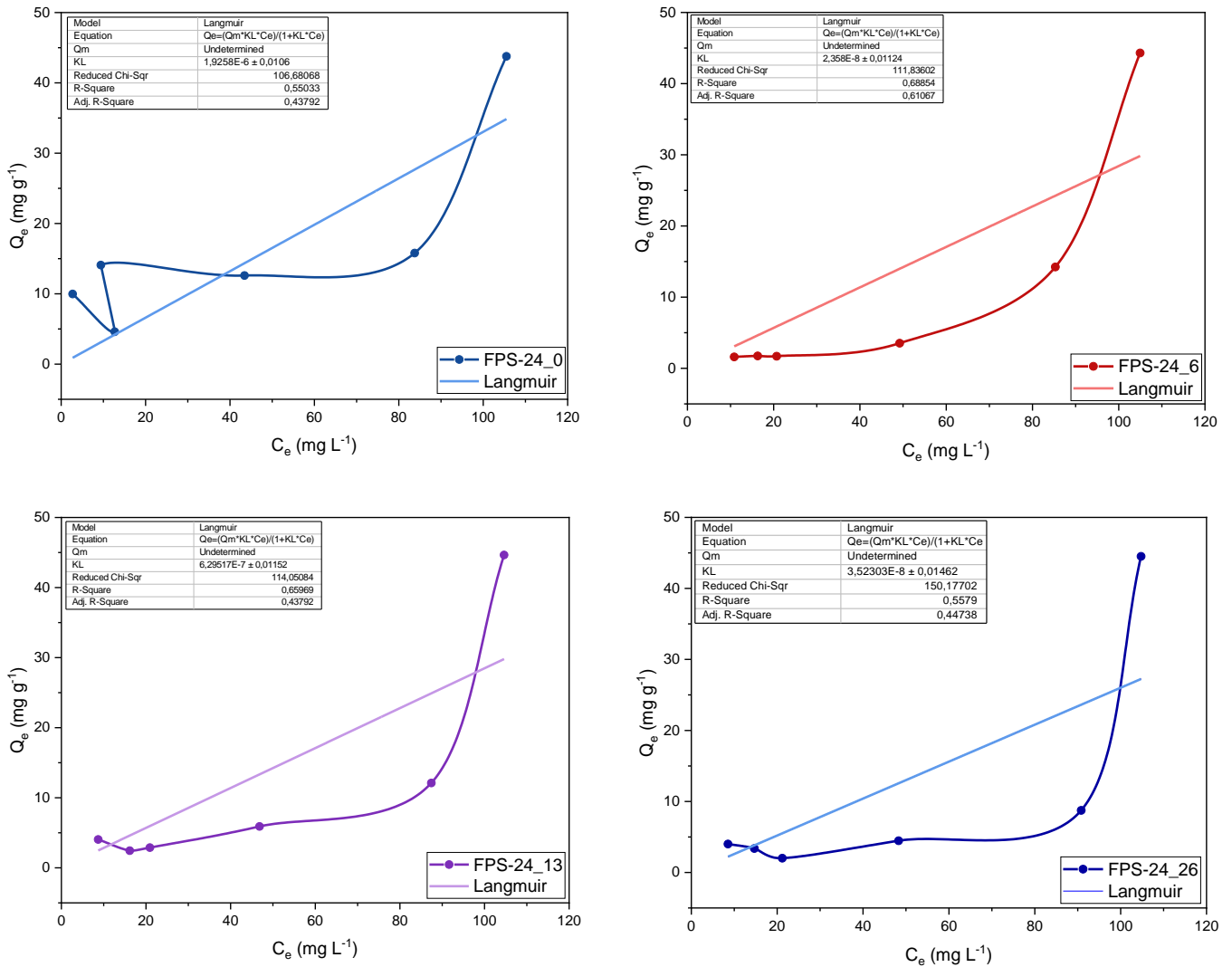
De acordo com a classificação de Giles, as isotermas dos BCs obtidos dos filtros de cigarro e EPS (Figura 27), são do tipo S1, apresenta adsorção cooperativa, ou seja, a adsorção de uma molécula facilita a adsorção de demais moléculas, começando de forma lenta e sendo acelerada à medida que a superfície se torna coberta, desacelerando quando a superfície se encontra completa (Oliveira, 2017). Segundo a IUPAC, apresentam uma isoterma do Tipo III, e para Weber e Chakravorti, isoterma do tipo desfavorável, apresentando baixa adsorção em baixas concentrações e alta adsorção em altas concentrações.

**Figura 27:** Isoterma dos BCs

Fonte: Autor, 2024.

Os valores mais baixos de  $R^2$  e  $R^2_{\text{adj}}$  combinado com altos valores de  $\chi^2$  (Figura 28), indicam que os ajustes não foram adequados para o Langmuir nos BCs, não foi possível realizar a linearização da curva. Não foi possível determinar valores de  $Q_{\text{max}}$ , devido a impossibilidade de verificar a formação de monocamadas.

**Figura 28:** Modelo de Langmuir aplicado nos BCs

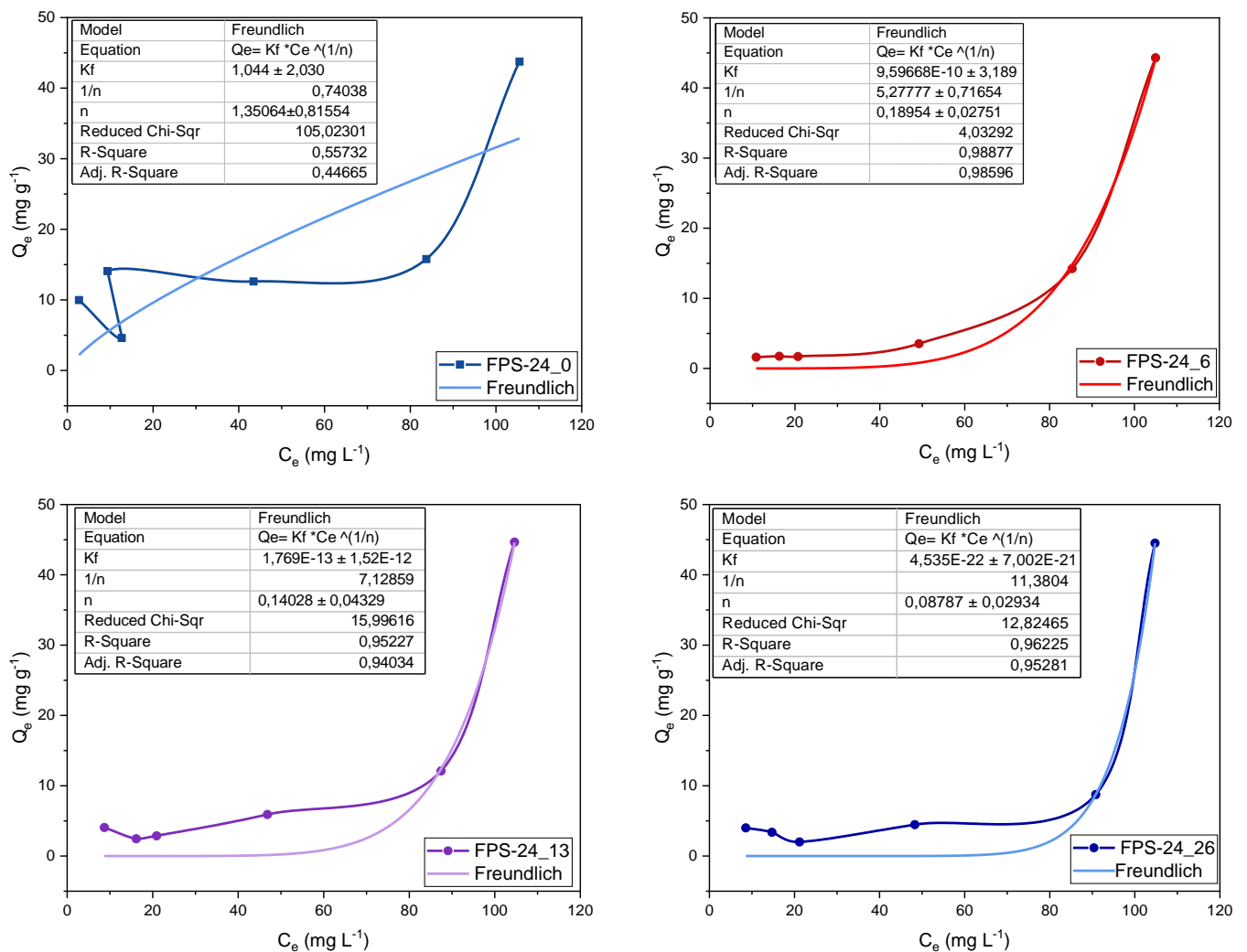


Fonte: Autor, 2024.

Os valores mais altos de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  combinado com baixos valores de  $\chi^2$  (Figura 29), indicam que os FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26 que o ajuste apresentou próximo ao modelo de Freundlich, sugerindo que a adsorção ocorra de forma predominante em multicamadas. Os valores de  $\frac{1}{n}$  tendendo a zero, sugerem maior heterogeneidade dos sítios de superfície, portanto, o aumento da concentração de EPS aumenta os valores de  $\frac{1}{n}$ , indicando que os sítios de adsorção da superfície se tornam menos heterogênea (Funari et al., 2023).

O modelo de Freundlich exibiram os valores de  $n$  1,350; 0,189, 0,140 e 0,087, para FPS-24\_0, FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26, respectivamente. Os valores de  $n < 1$  indicam que o processo de adsorção não é favorável e os valores de  $\frac{1}{n} > 1$ , apresentam interações mais fracas entre adsorvato e adsorvente, observados no FPS-24\_6, FPS-24\_13 e FPS-24\_26. Com isso, observa-se mecanismo de adsorção física e se propõe que o adsorvente funcione bem para soluções de alta concentração (Funari et al., 2023 e Lima et al., 2018).

**Figura 29:** Modelo de Freundlich aplicado nos BCs



Fonte: Autor, 2024.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inicialmente, os BCs produzidos com filtro de cigarro e EPS em tempos diferentes de pirólise obtiveram propriedades estruturais e químicas similares e variações nas propriedades morfológicas, sendo observado que o BC com maior tempo de pirólise (24h) demonstraram maior capacidade e eficiência de remoção corante AM.

Os BCs com variações de EPS, apresentaram propriedades estruturais e químicas similares, variando a morfologia dos BCs, apresentando mesoporosos, com raio de poros próximos de 1,20 nm. O BC (FPS-24\_0), obtido do filtro de cigarro evidenciou maior área superficial  $213,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , maior capacidade de adsorção e rendimento comparado aos demais BCs, demonstraram adequação ao modelo de Freundlich e adsorção não favorável, mecanismo de adsorção física, sugerindo que o adsorvente funciona bem em altas concentrações.

Assim, concluímos que o conjunto de resultado das análises permitiu observar que o BC obtido dos filtros de cigarro são melhores adsorvente na remoção do corante AM do que os BCs produzidos de filtro e EPS, onde os resíduos utilizados representam uma alternativa promissora e de baixo custo, minimizando os impactos ambientais decorrentes dos descartes inadequados.

## REFERÊNCIAS

- ADENIYI, A. G. et al., Co-carbonization of waste biomass with expanded polystyrene for enhanced biochar production. **Biofuels**, v. 14, n. 6, p. 635–643, 3 jul. 2023.
- AGUIAR, A. C. de; Silva, K. A. da; El-Deir, S. G. **Resíduos sólidos: impactos ambientais e inovações tecnológicas**. 1. ed. Recife: EDUFRPE, 2019. 557p.
- ALMEIDA, M. E. B. et al., Conjectura de parâmetros operacionais na remoção de cor aparente e de turbidez de um efluente têxtil por meio da tecnologia de adsorção. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 8, n. 4, p. 324–330, 20 dez. 2023.
- ARMYNAH, B. et al., Analysis of Chemical and Physical Properties of Biochar from Rice Husk Biomass. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 979, p. 012038, mar. 2018.
- BARROS, D. L. D. **Caracterização e utilização de biocarvão proveniente de resíduo madeireiro na produção de mudas florestal e frutífera e a campo de teca (Tectona grandis L.f.)**. 2017. 104f. Tese de doutorado, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2017.
- BARBOSA, E. D.; et al., Influência do biochar nas propriedades químicas do solo: uma revisão. In: SOUZA, E. **Pesquisa em temas: temas de ciências agrárias**. Belém – PA: Belém, p 55-67, 12 fev. 2023.
- BONETTO, L. R.; **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 151f. Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2016.
- BONETTO, L. R. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using a solid residue of the apple juice industry: Full factorial design, equilibrium, thermodynamics and kinetics aspects. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, p. 129296, jan. 2021.
- BU, S. et al., Expandable polystyrene waste modified iron sludge-based biochar activating multiple free radicals for deep wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 175, p. 48–59, jul. 2023.
- BUENO, C. DE C. **Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos**. 2017. 158f. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo 2017.
- CAI JIAXIAO et al. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 305–311, 1 nov. 2016.
- CHAIB, J. G. **Produção de biochar por pirólise de resíduos verdes de um horto e avaliação do seu potencial no crescimento de lactuca sativa**. 2019. 122f. Dissertação de mestrado, Instituto Superior de engenharia do Porto, Porto, Portugal, 2019.

CERQUEIRA, D. A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por  $^1\text{H}$ -RMN. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85–91, 14 maio 2010.

CHIA, C. H. et al., Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 248–257, set. 2012.

CARRIER, M. et al., 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, jul. 2012.

DANESH, P. et al., Biochar Production: Recent Developments, Applications, and challenges. **Fuel**, p. 126889, nov. 2022.

DARIANI, R. S. et al., Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, p. 7143–7154, 2016.

ELLOUZE, A.; JESSON, D.; BEN CHEIKH, R. The effect of thermal treatment on the properties of expanded polystyrene. **Polymer Engineering & Science**, v. 60, n. 11, p. 2710–2723, 24 ago. 2020.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; NOGALES-DELGADO, S. Catalyzed Steam Gasification of Cistus Ladanifer Biochar. **Catalysts**, v. 10, n. 12, p. 1430, 7 dez. 2020.

FAN, M. et al., In situ characterization of functional groups of biochar in pyrolysis of cellulose. **Science of The Total Environment**, v. 799, p. 149354–149354, 1 dez. 2021.

FRANGUELLI, F. P.; **Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco in natura (Cocos nucifera)**. 2018. 137f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2018.

FRANCISKI, M. A. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno**. 2018. 77 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2018.

FOONG, S. Y. et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124401, 1 jun. 2020.

FUNARI, R. A. et al. Adsorption of naphthalene and its derivatives onto high-density polyethylene microplastic: Computational, isotherm, thermodynamic, and kinetic study. **Environmental Pollution**, v. 318, p. 120919–120919, 1 fev. 2023.

GARCÍA, M. T. et al., Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 11, n. 1, p. 2–5, 1 jan. 2009.

GARCIA, B. et al. Biochar: Production, Applications, and Market Prospects in Portugal. **Environments**, v. 9, n. 8, p. 95, 27 jul. 2022.

GILES, C. H. et al., Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J Chem. Soc. London**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, K. Y. **Análise da influência das variáveis de produção do biochar para adsorção de nutrientes**. 2021. 101f. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2021.

Gonçalves, C. C. S; BOTTON, J. P. ; Oliveira, A. G. ; PANUCI, V. C. . Reator pirolítico. 2023, Brasil. Patente: Modelo de Utilidade. Número do registro: BR20202302006, título: "Reator pirolítico", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 17/10/2023 Instituição(ões) financiadora(s): UNILA/PRPPG; CAPES; FA; CNPQ.

GUO, X. et al., Adsorption Mechanisms and Characteristics of Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> Removal by Different Fractions of Biochar. **Water**, v. 12, n. 8, p. 2105, 24 jul. 2020.

HAMID, Y. et al., Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 437, p. 129337, set. 2022.

HAMIDZADEH, Z. et al. Biomass-derived biochar and its application in agriculture. **Fuel**, v. 341, p. 127701, jun. 2023.

HOSLETT, J. et al., Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material. **Science of The Total Environment**, v. 714, p. 136832, abr. 2020.

HUANG, X. et al., Water washing of biomass and biochar. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 56, p. 103066–103066, 1 mar. 2023.

HUSSIN, F. et al., Transforming Plastic Waste into Porous Carbon for Capturing Carbon Dioxide: A Review. **Energies**, v. 14, p. 8421, Dez. 2021.

IACCARINO, A.; GAUTAM, R.; SARATHY, S. M. Bio-oil and biochar production from halophyte biomass: effects of pre-treatment and temperature on *Salicornia bigelovii* pyrolysis. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 8, p. 2234–2248, 2021.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. Acesso em: 08 set. 2024.

JANKOVIĆ, B. et al., Upcycling of the Used Cigarette Butt Filters through Pyrolysis Process: Detailed Kinetic Mechanism with Bio-Char Characterization. **Polymers**, v. 15, p. 3054, 2023.

JEYASUBRAMANIAN, K. et al. A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. **Fuel**, v. 292, p. 120243, maio 2021.

KOOCHAKI, C. B. et al. The effect of pre-swelling on the characteristics of obtained activated carbon from cigarette butts fibers. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 10, n. 2, p. 227–236, 18 jun. 2019.

KRYSANOVA, K.; KRYLOVA, A.; ZAICHENKO, V. Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat. **Fuel**, v. 256, p. 115929, nov. 2019.

KRYSANOVA, K. O.; et al., Influence of Interstructural Bonds in Biomass on the Thermophysical Characteristics of Biochar Produced by Hydrothermal Carbonization and Torrefaction. **Solid Fuel Chemistry**. v. 57, p. 184–191, 2023.

KUMAR, R. et al. Rice husk biochar - A novel engineered bio-based material for transforming groundwater-mediated fluoride cycling in natural environments. **Journal of Environmental Management**, v. 343, p. 118222–118222, 1 out. 2023.

KURMUS, H.; MOHAJERANI, A. The toxicity and valorization options of cigarette butts. **Waste Management**, v. 104, p. 104–118, mar. 2020.

LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M.; MOHAMED, A. R. Metal incorporated biochar as a potential adsorbent for high capacity CO<sub>2</sub> capture at ambient condition. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 26, p. 281–293, jul. 2018.

LIMA, A. F. DE et al., Adsorção de azul de metileno em hidrocarbões de resíduos têxteis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, 2020.

LIMA, A. F. DE. **Adsorção de azul de metileno em hidrocarbões de resíduos têxteis**. 2019. 87 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2019.

LIMA, H. H. C. et al. Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7054–7061, 1 dez. 2018.

LIMA, Renata Silva de. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouricuri (Syagrus coronata (Mart) Becc.) reativado por reação de fento**. 2017. 73 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

LU, Y. et al., Adsorption Properties of Methyl Orange in Water by Sheep Manure Biochar. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 5, p. 3791–3797, 8 jul. 2019.

LUZ et al. Reciclagem de Poliestireno Expandido (EPS) Recycling: Um processo ambientalmente favorável para a recuperação do poliestireno (PS) usando óleo de soja residual. **Holos**, v. 5, n. 39, 18 dez. 2023.

MANGALARA, S. C. H.; VARUGHESE, S. Green Recycling Approach To Obtain Nano- and Microparticles from Expanded Polystyrene Waste. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 11, p. 6095–6100, 19 out. 2016.

MARTINI, B. K.; **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material.** 2017. 83 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados, Mato Grosso do Sul, 2017.

MENDONÇA, M. de S.; **Biochar de caroço de açaí como condicionador de solo na produção de mudas de pimenta-do-reino (Piper nigrum L.).** 2019. 65f. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2019.

MOLLEHUARA, M. et al., Systematic review: Analysis of the use of D-limonene to Reduce the Environmental Impact of Discarded Expanded Polystyrene (EPS). **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1048, n. 1, p. 012003, 1 jul. 2022.

MUTTAKIN, M. et al. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 122, p. 795–805, jul. 2018.

NASCIMENTO, R. F. do; **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Ed 1. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAYAN, M. B. et al. Comparative Study on the Effects of Surface Area, Conduction Band and Valence Band Positions on the Photocatalytic Activity of ZnO-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Heterostructures. **Journal of water resource and protection**, v. 11, n. 03, p. 357–370, 1 jan. 2019.

NOGUCHI, T. et al., A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. **Packaging Technology and Science**, v. 11, n. 1, p. 19–27, fev. 1998.

OCHNIO, M.; KLUSKA, J.; KARDAŚ, D.; Effects of biochar and ash outflow during updraft partial gasification on process parameters in a moving bed reactor. **Chemical Papers**, v. 74, n. 11, p. 4047–4055, 30 maio 2020.

OLADOYE, P. O. et al., Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, 1 dez. 2022.

OLIVEIRA, F. M. DE et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. **Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas**, p. 27–42, 10 abr. 2017.

OLIVEIRA, A. G.; et al., Decontamination and disinfection of wastewater by photocatalysis under UV/visible light using nano-catalysts based on Ca-doped ZnO. **Journal of environmental management**, v. 240, p. 485–493, 1 jun. 2019.

OLIVEIRA, A. **Estudo da produção e caracterização de Biochar oriundo da pirólise do resíduo de Maçã e suas aplicações**. 2021. 84f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, São Paulo, 2021.

ONU Brasil. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 13 de dezembro de 2023.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PESSÔA, T. S. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis**. 2019. 73f. Dissertação de mestrado em Engenharia em Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

PIENIHÄKKINEN, E. et al., Production of pyrolytic lignin for the phenolic resin synthesis via fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 176, p. 106239–106239, 1 nov. 2023.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1-2, p. 2–13, nov. 2009.

PRAHAS, D. et al., Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32-42, 2008.

REVELLAME, E. D. et al. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100032, dez. 2020.

RICHTER, L. T. **A importância da conscientização e da coleta seletiva no município de Palmitos - SC**. 2014. 84f. Monografia de especialização, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

ROSA, N. G. C., **Estudo do processo de adsorção do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) pelo hidróxido duplo lamelar [Ni-Al-NO<sub>3</sub>] em coluna de leito fixo**. 2023.89f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

SÁ, M. L. DE et al., Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO<sub>3</sub> obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico. **Cerâmica**, v. 66, p. 197–207, 8 maio 2020.

- SABRI, N. H. et al. Feasibility study on co-pyrolyzation of microplastic extraction in conventional sewage sludge for the cementitious application. *Materials Today Proceedings*, v. 46, p. 2112–2117, 1 jan. 2021.
- SAEED, A. A. H. et al., Eucheuma cottonii Seaweed-Based Biochar for Adsorption of Methylene Blue Dye. *Sustainability*, vali. 12, n. 24, p. 10318, 10 dez. 2020.
- SCOTTI, R. et al., Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 208–212, abr. 2006.
- SHAABAN, A. et al., Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 31–39, maio 2014.
- SHARMA, R. K. et al., Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, v. 83, n. 11-12, p. 1469–1482, ago. 2004.
- SHI, L. et al., Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 198, p. 334–340, out. 2014.
- SIQUEIRA, E. S. **Uso de biochar na composição de substratos para produção de mudas de espécies florestais**. 2022. 64f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.
- SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 300, p. 254–263, set. 2016.
- SLAUGHTER, E. *et al.*, Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish. *Tobacco Control*, v. 20, n. Supplement 1, p. i25–i29, 1 maio 2011.
- SOUSA, A. A. O. DE et al. Adsorção do corante básico Verde Malaquita via carvão ativado a partir do caroço de açaí. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 2, p. e49110212871, 25 fev. 2021.
- SUN, Y. et al., High hydrostatic pressure (HHP) reinforces solid encapsulation of d-limonene into V-type starch and its application in strawberry storage. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 235, p. 123886–123886, 1 abr. 2023.
- TRAZZI, P. A. et al., BIOCARVÃO: REALIDADE E POTENCIAL DE USO NO MEIO FLORESTAL. *Ciência Florestal*, v. 28, p. 875–887, 2018.
- TESSARI, J. **Utilização de poliestireno expandido e potencial de aproveitamento de seus resíduos na construção civil**. 2006. 102f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TONG, X. et al., Application of biochar derived from used cigarette filters in direct carbon solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 54, p. 22972–22980, jun. 2022.

UKOBA, K. et al., Biochar and Application of Machine Learning: A Review. Em: **Biochar - Productive Technologies, Properties and Applications**. IntechOpen, 2022.

VIVEKANANDHAN. S., Biochar Supercapacitors: Recent Developments in the Materials and Methods. **Green and Sustainable Advanced Materials**, p. 223–249, 12 out. 2018.

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

WANG, Q. et al., A Simple Method to Synthesize Multi-branched Carbon Fibers Using Cupric Chloride Aqueous Solution as Catalyst Precursor. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 9, p. 917–921, 1 set. 2014.

WANG, L. et al., Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. **Science of The Total Environment**, v. 668, p. 1298–1309, jun. 2019.

WANG, T. et al., Increasing the chlorine active sites in the micropores of biochar for improved mercury adsorption. **Fuel**, v. 229, p. 60–67, 1 out. 2018.

Wastewater: Turning Problem to Solution - A UNEP Rapid Response Assessment. Nairobi: UNEP, 2023.

WILLIAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 1, p. 188–196, jan. 1999.

YOUSEF, S. et al., Pyrolysis of cigarette butts as a sustainable strategy to recover triacetin for low-cost and efficient biodiesel production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 175, p. 106167–106167, 1 out. 2023.

ZAZYCKI, M. A. **Preparação de biochar a partir de matérias-primas alternativas e sua aplicação na adsorção de corantes**. 2019. 153f. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2019.

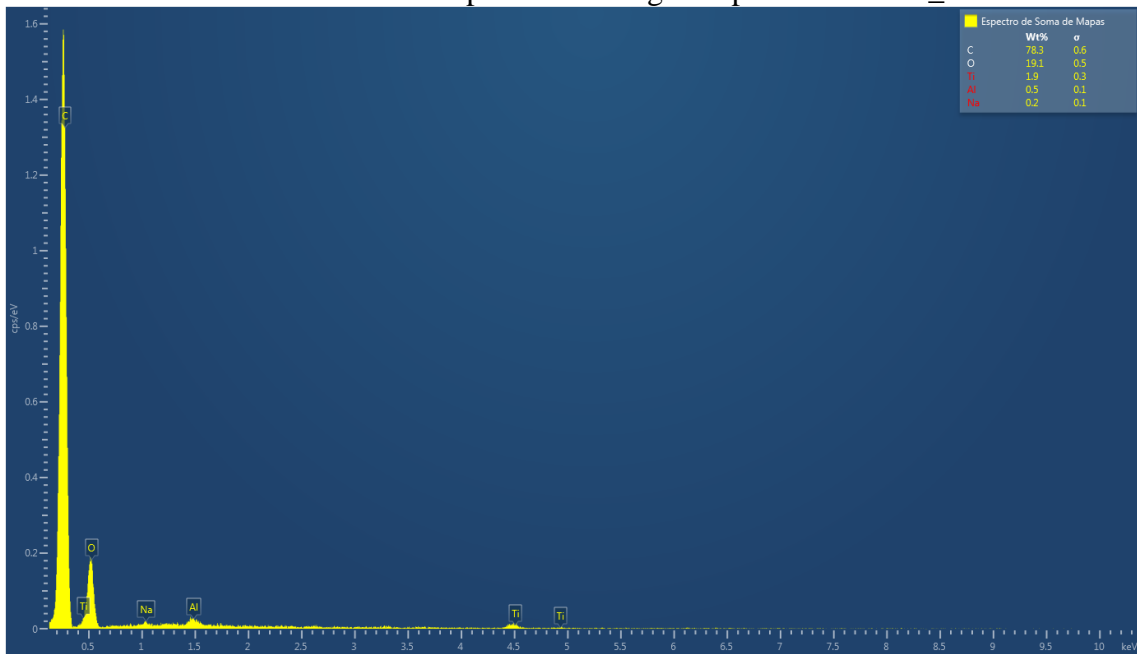
ZHANG, T. et al., Effect of hydrothermal pretreatment on mercury removal performance of modified biochar prepared from corn straw. **Fuel**, v. 339, p. 126958, maio 2023.

ZHANG, X. et al., Effectiveness of discarded cigarette butts derived carbonaceous adsorbent for heavy metals removal from water. **Microchemical Journal**, v. 168, p. 106474, set. 2021.

ZHAO, Y. et al., Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. **Chemosphere**, v. 209, p. 707–720, out. 2018.

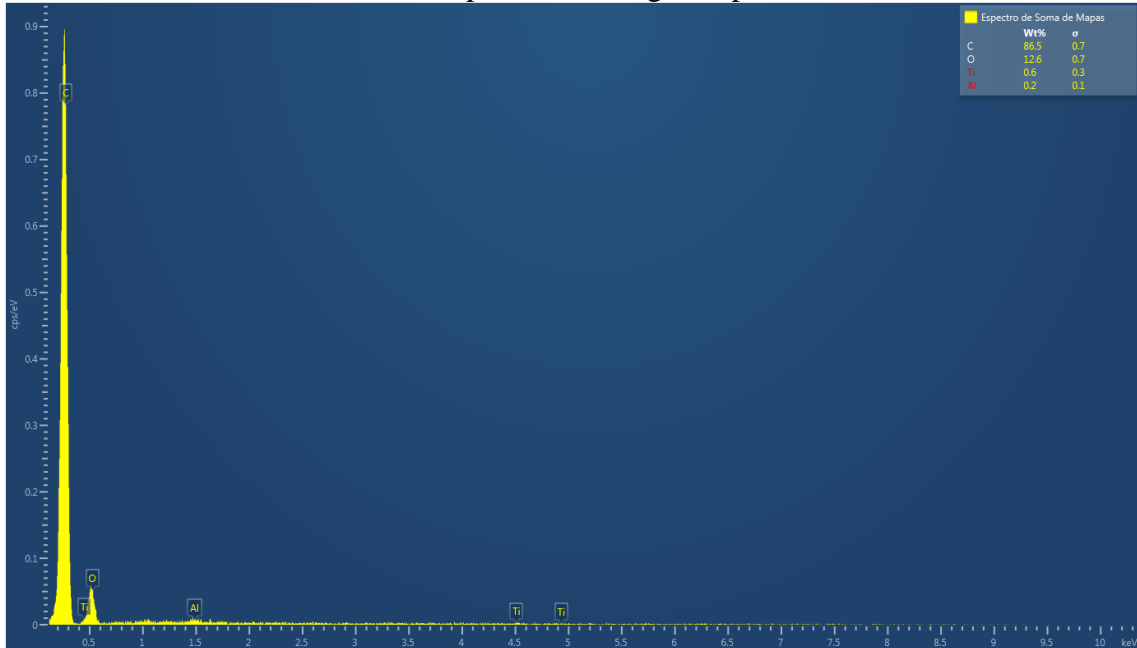
## ANEXOS

### Anexo 1- Espectro de energia dispersiva FPS-24\_0

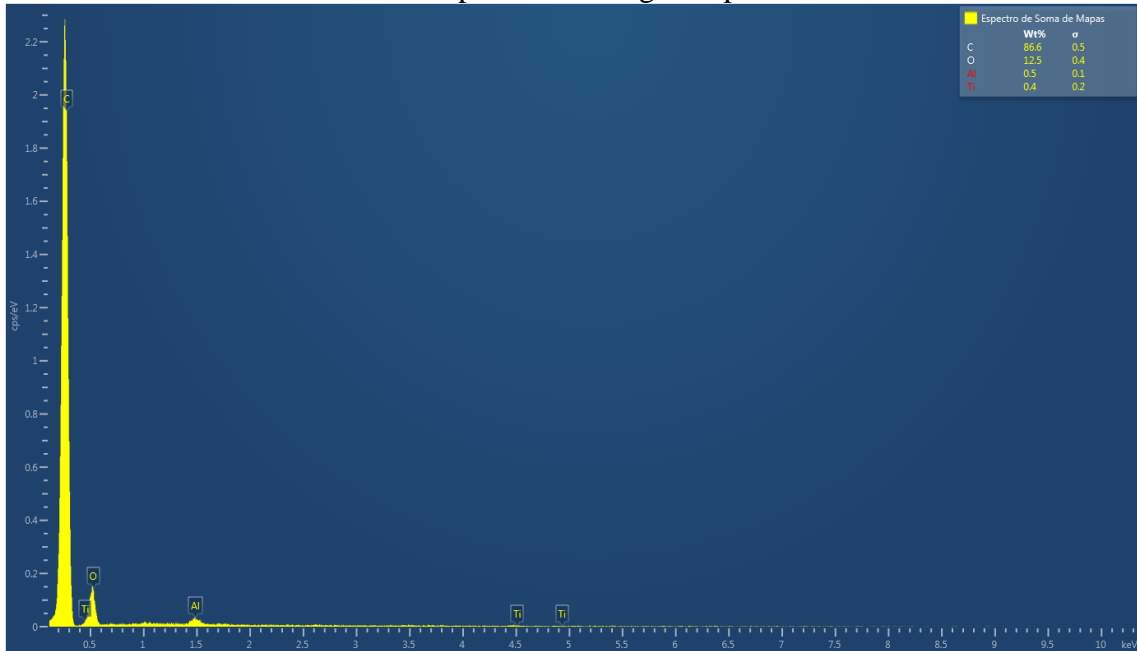


Fonte: autor, 2024

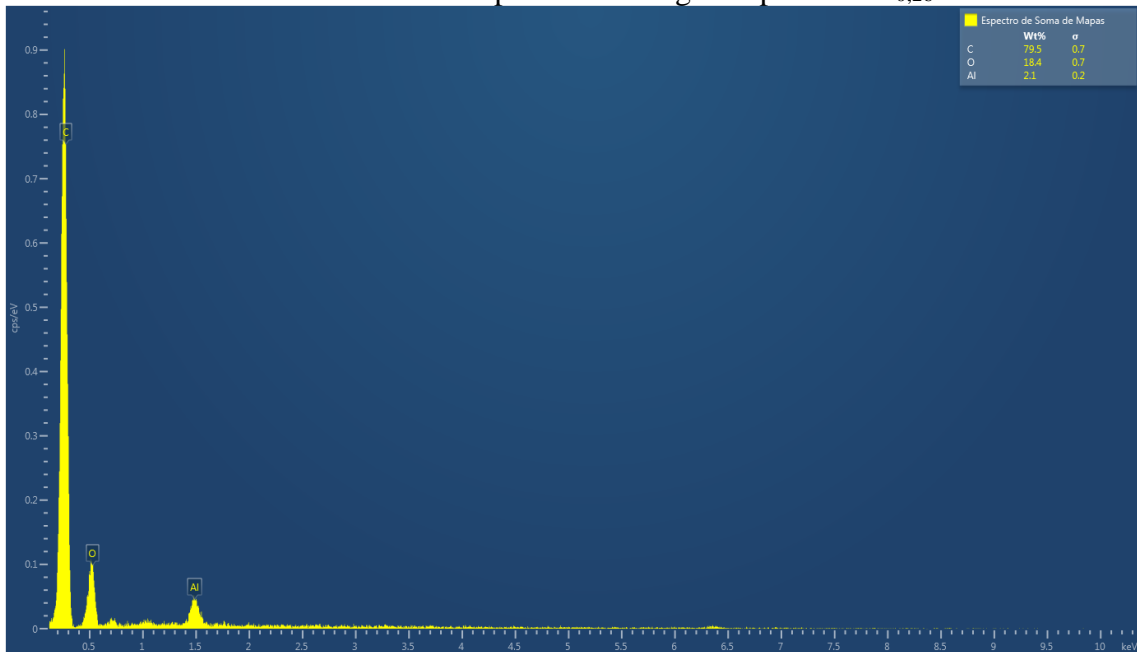
### Anexo 2- Espectro de energia dispersiva FPS-24\_6



Fonte: autor, 2024

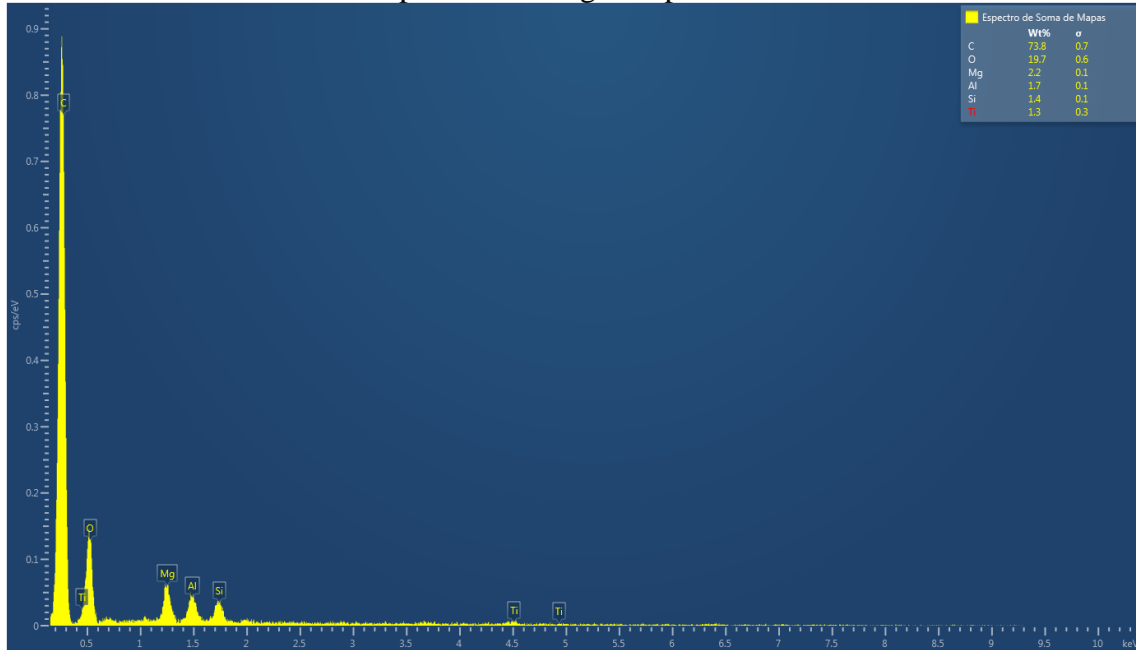
**Anexo 3- Espectro de energia dispersiva FPS-24\_13**

Fonte: autor, 2024

**Anexo 4- Espectro de energia dispersiva PS<sub>0,26</sub>**

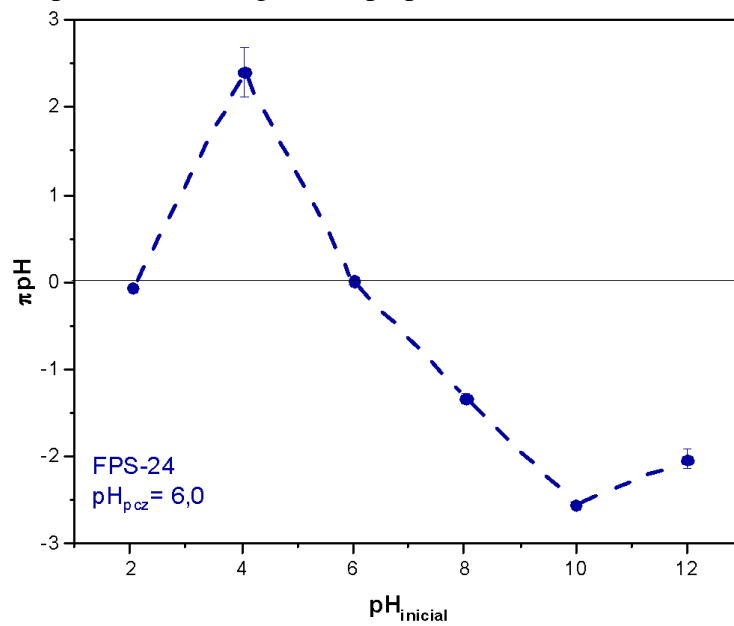
Fonte: autor, 2024

### Anexo 5- Espectro de energia dispersiva FPS-24\_26

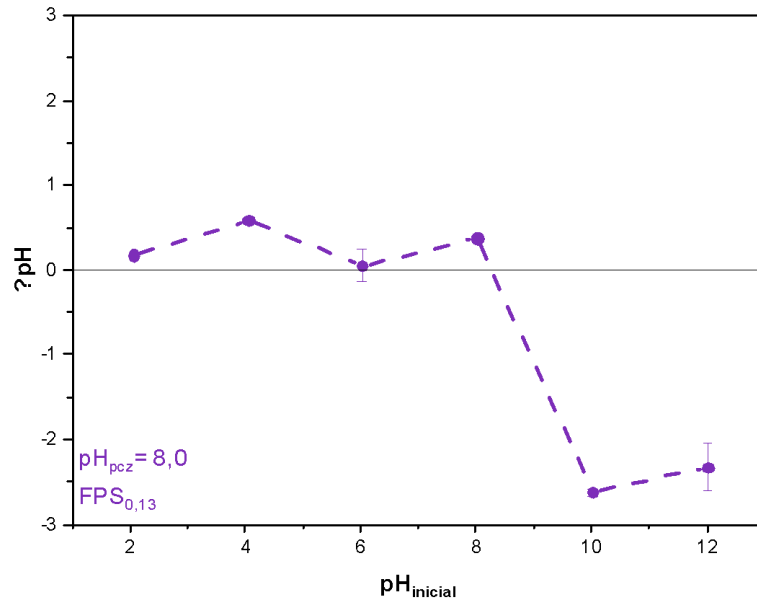


Fonte: autor, 2024

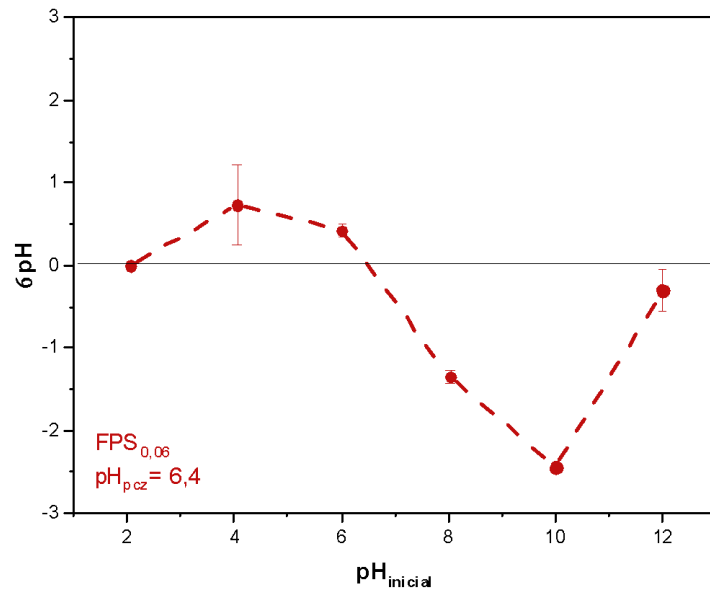
### Anexo 6- potencial de carga zero (pH<sub>p cz</sub>) do biocarvão FPS-24\_26



Fonte: Autor, 2024.

**Anexo 7-** potencial de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do biocarvão FPS-24\_13

Fonte: Autor, 2024.

**Anexo 8-** potencial de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do biocarvão FPS-24\_6

Fonte: Autor, 2024.

**Anexo 9-** potencial de carga zero (pH<sub>pzc</sub>) do biocarvão FPS-24\_0