

## ADSORÇÃO DE CÁDMIO POR BIOCHAR DE CASCA DE CAFÉ, SUBMETIDOS À ATIVAÇÃO QUÍMICA

Alex Justino Zacarias<sup>1</sup>, Elziane Favoreto<sup>2</sup>, Pâmella Figueiredo Andolfi<sup>2</sup>, Diego Lang Burak<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, CEP: 28.013-602 - Campos dos Goytacazes, RJ. Brasil, alexjustino12@gmail.com.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Espírito Santo, CCAE, Alegre-ES. Brasil, elzifavoreto@yahoo.com.br, pamella\_andolfi@hotmail.com, dlburak.ufes@gmail.com.

### Resumo

Objetivou-se com esse trabalho avaliar a capacidade do biochar, produzido a partir da palha de café, submetido a processos de ativação química, em adsorver cádmio. O biochar foi preparado a partir da pirólise da casca de café a 350°C e posteriormente submetido ao processo de ativação química com hidróxido de potássio (KOH) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC) em um esquema fatorial 3x10, com 30 tratamentos. Foram testados biochar com ativação ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), biochar com ativação básica (KOH) e biochar sem ativação, com 10 concentrações crescentes de nitrato de cádmio (8, 16, 22, 32, 39, 54, 61, 70, 78 e 85 mg L<sup>-1</sup>), cada um com 4 repetições. Utilizando o metal cádmio, o tratamento sob ativação básica e o tratamento sem ativação apresentaram comportamento de adsorção semelhante, mostrando adsorção superior, comparado ao tratamento com ativação ácida. Esses resultados apontam para o potencial do biochar como adsorvente na remediação da contaminação de solos por cádmio de origem industrial.

**Palavras-chave:** Isoterma de adsorção. Metal pesado. Biochar.

**Área do Conhecimento:** Engenharia Agrônômica

### Introdução

O aumento das atividades industriais e da urbanização tem contribuído para o aumento do risco de contaminação do solo por metais pesados (Li et al., 2019). O termo "metal pesado" abrange um grupo de elementos que podem estar relacionados à poluição e toxidez no solo e nos corpos d'água (Gupta et al., 2018). Embora esses elementos estejam naturalmente presentes no solo em concentrações baixas (Alloway, 2013; Paz-Ferreiro et al., 2014), o solo tem uma capacidade limitada de retenção de metais pesados. Se essa capacidade for excedida, os metais podem ser liberados para a cadeia alimentar ou lixiviados, afetando a qualidade da água subterrânea (Deng et al., 2017; Hu et al., 2020).

Entre os metais provenientes de atividades humanas, o cádmio (Cd) e o chumbo (Pb) são os mais prejudiciais à saúde humana (Tchounwou et al., 2012). A contaminação do solo por Cd geralmente ocorre devido à mineração, poluição atmosférica de indústrias metalúrgicas e queima de combustíveis fósseis, entre outros (Guan et al., 2020).

O biochar, produto da decomposição térmica de materiais orgânicos, tem sido estudado como uma forma de remediar solos contaminados. Sua aplicação pode melhorar várias propriedades do solo, incluindo sua capacidade de adsorver poluentes, como metais pesados (Kumar et al., 2020; Qin et al., 2020).

No Brasil, um dos maiores produtores mundiais de café, os resíduos do processamento do café representam cerca de 45% da produção total (BRASIL, 2023). A destinação desses resíduos tem despertado interesse devido ao seu potencial como fonte de biomassa para a produção de biochar (Martins et al., 2021; Santos et al., 2022). Neste contexto, objetivou-se com esse trabalho avaliar a capacidade do biochar, produzido a partir da palha de café, submetido a processos de ativação química, em adsorver cádmio.

## Metodologia

O experimento foi realizado na Universidade Federal do Espírito Santo, campus de Alegre. Os ensaios de adsorção ocorreram no laboratório de Bromatologia, enquanto as medições do metal pesado cádmio, por absorção atômica, foram feitas em colaboração com o laboratório de Nutrição de Plantas, ambos situados na mesma unidade da UFES

Para a produção do biochar, utilizou-se a casca de café obtida após o processo de despulpa. Esse material foi submetido a uma combustão lenta em um reator de pirólise a 350°C. Após atingir essa temperatura, o material foi carbonizado por uma hora com temperatura constante, seguido de um período de repouso de 12 horas. Após peneiramento, utilizou-se a fração que passou pela malha de 0,05 mm. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC) em um esquema fatorial 3x10, com 30 tratamentos. Foram testados biochar com ativação ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), biochar com ativação básica (KOH) e biochar sem ativação, com 10 concentrações crescentes de nitrato de cádmio (Cd: 8, 16, 22, 32, 39, 54, 61, 70, 78 e 85 mg L<sup>-1</sup>), cada um com 4 repetições.

Para avaliar a eficiência na adsorção de cádmio, foram realizados dois ensaios com base na ativação química dos materiais, comparando os resultados com o material sem ativação para verificar a viabilidade da ativação. A pré-ativação química com hidróxido de potássio (KOH) 1,63 M e a ativação física com a segunda pirólise foram realizadas. O biochar foi então submetido a uma agitação orbital por uma hora. Após filtragem e secagem em estufa, o biochar ativado foi submetido a uma nova pirólise, resultando no tratamento "B350 °C".

Além disso, realizou-se a ativação com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), seguida de filtragem, lavagem e secagem, resultando no tratamento "A350 °C". Os tratamentos testados incluíram biochar submetido à ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A350 °C), biochar submetido à ativação básica com KOH (B350 °C) e biochar sem ativação (ST350 °C) para adsorção de Cd. Para a construção das isotermas de adsorção, foram preparadas 10 soluções com concentrações crescentes de nitrato de cádmio, variando de 8 a 80 mg.L<sup>-1</sup>. Todas as soluções tiveram o pH ajustado para 6.

A análise entre os diferentes tratamentos e a comparação entre a adsorção entre os dois metais foi realizada utilizando o Teste de Scott e Knott, seguido de análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de probabilidade, com o auxílio do programa estatístico SISVAR.

## Resultados e Discussão

No ensaio de adsorção com cádmio, predominantemente entre as variações de concentração (8 a 85 mg/L<sup>-1</sup>), os tratamentos sob ativação básica e sem ativação apresentaram comportamento de adsorção semelhante. Comparado ao tratamento com ativação ácida, a adsorção foi superior, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Os ensaios conduzidos com as concentrações iniciais de 70 mg/L e de 85 mg/L apresentaram diferença estatística entre os três tratamentos empregados, tendo a ativação ácida apresentado as menores médias e o tratamento sem ativação apresentado as maiores médias. Sendo assim, mesmo após submeter o biochar a ativação, o mesmo não apresentou diferença significativa em relação aos tratamentos ativados (Tabela 1).

Tabela 1 - Ensaio de adsorção com o metal cádmio variando as concentrações entre 8 e 85 mg/L e entre os tratamentos ativação ácida, ativação básica e sem ativação. ST350: Biochar sem tratamento; B350: Biochar ativado com KOH (básica); A350: Biochar ativado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácida). Letras diferentes indicam diferença significativa entre os tratamentos.

Concentração	Tratamento		
	ST350	B350	A350
I – 8 mg/L	5,98 b	5,87 b	0 a
II – 16 mg/L	9,94 b	10,55 b	7,43 a
III – 22 mg/L	4,82 b	5,76 b	0,54 a
IV – 32 mg/L	10,71 b	12,73 b	0,27 a
V – 39 mg/L	11,54 b	14,82 b	1,64 a
VI – 54 mg/L	23,26 b	22,02 b	0 a

VII – 61 mg/L	22,72 b	20,25 b	5,09 a
VIII – 70 mg/L	<b>25,19 c</b>	<b>16,63 b</b>	<b>12,24 a</b>
IX – 78 mg/L	25,97 b	23,62 b	1,81 a
X – 85 mg/L	<b>26,89 c</b>	<b>16,89 b</b>	<b>2,35 a</b>

ST350: Biochar sem tratamento; B350: Biochar ativado com KOH (básica); A350: Biochar ativado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácida). Letras nas colunas dos tratamentos (a, b, c) indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos para cada concentração de Cd. Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos na mesma linha de concentração.

No ensaio com cádmio, de uma forma geral, os valores apresentados de o coeficiente de distribuição (KD) foram baixos. As soluções menos concentradas apresentaram maior KD em todos os tratamentos sem comparado aos outros. À medida que a solução fica mais concentrada, ocorre uma diminuição do KD. Isso pode indicar que os sítios de adsorção em baixas concentrações estavam disponíveis, e à medida que a concentração de metal aumentou, os sítios tornaram-se saturados (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores de constante de distribuição KD no ensaio com cádmio

Solução – Concentração	Tratamento com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tratamento com KOH	Tratamento Sem Ativação
	K <sub>D</sub>	K <sub>D</sub>	K <sub>D</sub>
I – 8 mg/L	0,16	0,64	0,70
II – 16 mg/L	0,20	0,48	0,40
III – 22 mg/L	0,09	0,08	0,06
IV – 32 mg/L	0,07	0,16	0,11
V – 39 mg/L	0,01	0,14	0,10
VI – 54 mg/L	0,01	0,16	0,17
VII – 61 mg/L	0,01	0,11	0,14
VIII – 70 mg/L	0,04	0,07	0,13
IX – 78 mg/L	0,01	0,10	0,11
X – 85 mg/L	0,01	0,06	0,11

O coeficiente de distribuição (L.kg<sup>-1</sup>) relaciona a quantidade adsorvida (q) com a concentração de equilíbrio (C<sub>eq</sub>). Também pode ser compreendido como a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido pela massa de sólidos e a quantidade de adsorbato remanescente na solução de equilíbrio (Epa, 1999 apud Braz, 2011). Tem importância nos estudos de adsorção, principalmente àqueles relacionados ao solo, porque indicam a afinidade de alguns elementos químicos, como os metais pesados, pelos componentes da fase sólida do solo (Rocha, 2009). Valores baixos de KD indicam pouca afinidade do adsorbato pelo adsorvente permanecendo este em solução, enquanto que valores altos indicam adsorção do adsorbato pela fase sólida (Epa, 1999 apud Braz, 2011). O coeficiente de distribuição é dependente de parâmetros físico-químicos do solo, como pH, teor de matéria orgânica e teor e tipo de argilominerais, além da natureza do contaminante (Rocha, 2009).

A Tabela 3 apresenta as capacidades máximas de adsorção de Cd alcançadas no biochar produzido a partir da casca de café. Notavelmente, o tratamento sem ativação química demonstrou a maior capacidade de adsorção máxima.

Tabela 3 - Adsorção Máxima (Ads<sub>máx</sub>) de cádmio (Cd) pelo biochar sem ativação (ST 350°C), biochar ativado com Hidróxido de Potássio (B 350°C) e ativado com Ácido Sulfúrico (A 350°C).

Metal	Tratamento	Ads <sub>máx</sub>
Cd	ST 350°C	7,57
	B 350°C	4,76
	A 350°C	1,09

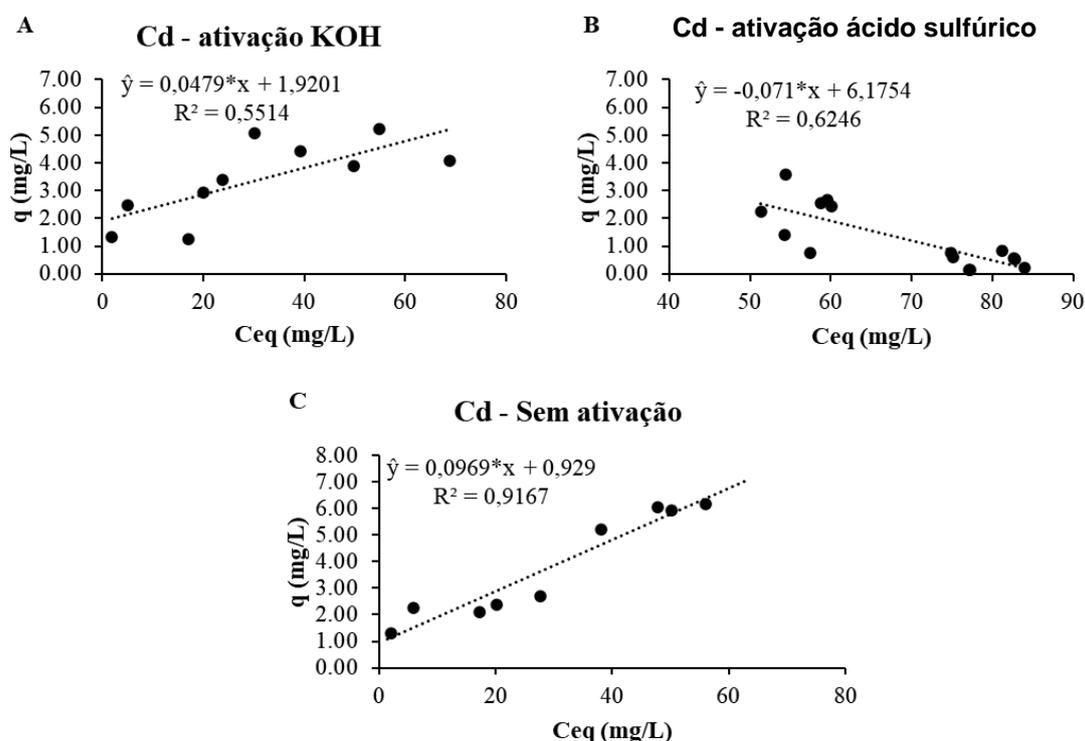
Figueredo (2015), ao realizar ensaios de adsorção com chumbo e cádmio utilizando biochars produzidos a partir de resíduos de cana-de-açúcar, eucalipto e lodo de esgoto, observou que a

capacidade máxima de adsorção desses biochars variou conforme o tipo de matéria-prima utilizada. O biochar de cana-de-açúcar apresentou uma maior capacidade de adsorção de chumbo, com  $20 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto o biochar proveniente de lodo de esgoto apresentou uma capacidade de adsorção de  $12,78 \text{ mg g}^{-1}$  para o chumbo. Em relação ao cádmio, a autora encontrou valores de  $3,92 \text{ mg g}^{-1}$  de cádmio adsorvido em biochar produzido a partir de lodo de esgoto.

As isotermas de adsorção são representações gráficas que demonstram a relação entre a quantidade de substância adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio da mesma substância ( $C_e$ ) em uma determinada temperatura. Cada ponto da curva da isoterma corresponde a um estado de equilíbrio termodinâmico distinto. A obtenção dessas isotermas é crucial em estudos de adsorção, tanto do ponto de vista prático, para aplicação em escala industrial, quanto do ponto de vista teórico, para compreensão dos aspectos termodinâmicos e morfológicos envolvidos no processo de adsorção. Na Figura 1, são exibidas as isotermas de adsorção específicas para o metal cádmio em biochar produzido a  $350^\circ\text{C}$ .

Um incremento na quantidade adsorvida é perceptível conforme a concentração de equilíbrio do íon metálico aumenta, em todas as condições analisadas. As isotermas de adsorção, por sua vez, são cruciais para compreender os sistemas de adsorção, pois delineiam as interações entre os adsorbatos e os adsorventes. No estudo em questão, as isotermas de adsorção do cádmio foram examinadas em diversas concentrações, variando de 8 a  $85 \text{ mg.L}^{-1}$ . Essas informações são ilustradas na Figura 1. Os dados foram ajustados ao modelo linearizado, e os coeficientes de correlação ( $r^2$ ) indicaram que a adsorção de cádmio está em conformidade com o modelo de Langmuir.

Figura 1 - Isotermas de adsorção de cádmio nos tratamentos: A) com ativação usando KOH, B) com ativação usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , C) sem ativação.



\*: significativo em 5% pelo teste t.

A ativação com hidróxido de potássio (KOH) resultou em uma capacidade de adsorção de cádmio que aumentou com a concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) de Cd na solução (Figura 1A). Esses resultados indicam uma adsorção moderada, que pode ser atribuída à criação de grupos funcionais básicos na superfície do biochar, aumentando assim a capacidade de adsorção de cádmio (Qin et al., 2020). O tratamento com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) resultou em uma isoterma com uma inclinação negativa,

sugerindo que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento de  $C_{eq}$  (Figura 1B). Este comportamento pode ser explicado pela possível eliminação de grupos funcionais de superfície e/ou a criação de carga negativa na superfície do biochar, que pode repelir cátions metálicos como o cádmio (Hu et al., 2020). O biochar sem ativação apresentou a maior capacidade de adsorção de cádmio (Figura 1C). Este resultado sugere que o biochar na sua forma não ativada possui uma superfície altamente eficaz para adsorver cádmio, possivelmente devido à preservação de uma maior quantidade de grupos funcionais naturais (Srinivasan et al., 2015).

## Conclusão

Ao utilizar o metal cádmio, observou-se que o tratamento com ativação básica e o tratamento sem ativação apresentaram comportamentos de adsorção semelhantes, ambos superiores ao tratamento com ativação ácida. No caso do biochar sem ativação, o cádmio foi adsorvido na mesma proporção. No entanto, com a ativação básica do biochar utilizando hidróxido de potássio, a adsorção de cádmio foi ainda maior. Esses resultados indicam o potencial do biochar como adsorvente eficaz na remediação da contaminação de solos por cádmio de origem industrial.

## Referências

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. **Springer Science & Business Media**, 2013.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Brasil é o maior produtor mundial e o segundo maior consumidor de café. Gov.br, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-e-o-maior-produtor-mundial-e-o-segundo-maior-consumidor-de-cafe>. Acesso em: 26 jun. 2024.

BRAZ, A. M. S. **Coefficiente de distribuição de metais pesados em solos paraenses**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba.

DENG, Y.; TANG, L.; ZHANG, Y.; CHEN, Y. Contamination of heavy metals in soil and its environmental risk assessment in China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 30, p. 23627-23644, 2017.

GUAN, Q.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; FAN, M.; YANG, B.; HE, Z. Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF model, soil properties, and GIS technology: a case study in the Pearl River Delta, China. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115114, 2020.

GUPTA, P.; SINGH, R.; AWASTHI, A. K.; PANDEY, V. C. Impact of industrialization and urbanization on heavy metal contamination in water and soil in India: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 12452-12470, 2018.

HU, B.; JIA, X.; HU, J.; XU, D.; XIA, F.; LI, Y. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 3, p. 846, 2020.

KUMAR, S.; LOGANATHAN, V. A.; GUPTA, R. B.; BARNETT, M. O. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Management**, v. 256, p. 109895, 2020.

LI, Z.; MA, Z.; VAN DER KUIJP, T. J.; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 843-853, 2019.

MARTINS, M. A.; DE ANDRADE, J. F.; SANTOS, A. R.; SILVA, T. A. Potential of coffee waste for biochar production and its use in the removal of contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113046, 2021.

PAZ-FERREIRO, J.; LU, H.; FU, S.; MÉNDEZ, A.; GASCO, G. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. **Solid Earth**, v. 5, n. 1, p. 65-75, 2014.

QIN, Y.; LIU, X.; HUANG, Y.; LI, F.; LI, W. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 5123-5140, 2020.

ROCHA, W. S. D.; MELLO, J. W. V.; ALLEONI, L. R. F. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. (ed.). Química e mineralogia do solo: aplicações. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2009. Parte II. v.2. p. 69-129.

SANTOS, V. C.; BARROS, M. M.; SILVA, C. L. Biochar production from coffee husk: an alternative for waste management and soil improvement. **Waste Management**, v. 127, p. 258-267, 2022.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K.; SMERNIK, R.; DAS, O.; FARID, M.; GAO, W. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: production, characterization and potential applications. **Science of The Total Environment**, v. 512-513, p. 495-505, 2015.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular*, **Clinical and Environmental Toxicology**, p. 133-164, 2012.