

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

SANNYELE ALCANTARA EMILIANO

**CARACTERIZAÇÃO, PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE
ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PIRÓLISE A VÁCUO DA
ESPÉCIE *Dipteryx alata* (BARU)**

Maceió/AL

2019

SANNYELE ALCANTARA EMILIANO

**CARACTERIZAÇÃO, PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE
ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PIRÓLISE A VÁCUO DA
ESPÉCIE *Dipteryx alata* (BARU)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Tatiane Luciano Balliano

Coorientador: João Inácio Soletti

Maceió/AL

2019



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC:	20/02/2019												
2. Aluno / matrícula:	Samyela Alcântara Emiliano												
3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:	Tatiane Luísa Balliano (orientadora) / IQB João Inácio Soletti (co-orientador) / CTeC												
4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):	<table border="0"><tr><td>Tatiane Luísa Balliano</td><td>(Presidente)</td><td>Nota: 10,0</td></tr><tr><td>João Inácio Soletti</td><td>(1º avaliador)</td><td>Nota: 10,0</td></tr><tr><td>Gláucia Nepelti</td><td>(2º avaliador)</td><td>Nota: 10,0</td></tr><tr><td>Marcos Roberto Gino</td><td>(3º avaliador)</td><td>Nota: 10,0</td></tr></table>	Tatiane Luísa Balliano	(Presidente)	Nota: 10,0	João Inácio Soletti	(1º avaliador)	Nota: 10,0	Gláucia Nepelti	(2º avaliador)	Nota: 10,0	Marcos Roberto Gino	(3º avaliador)	Nota: 10,0
Tatiane Luísa Balliano	(Presidente)	Nota: 10,0											
João Inácio Soletti	(1º avaliador)	Nota: 10,0											
Gláucia Nepelti	(2º avaliador)	Nota: 10,0											
Marcos Roberto Gino	(3º avaliador)	Nota: 10,0											
5. Título do Trabalho:	Avaliação da Adsorção do Corante vegetal obtido da Pindise da Espécie <i>Dipteris alata</i> (Baru)												
6. Local:	Sala de reuniões do Instituto de Química e Biotecnologia												
7. Apresentação: Horário início:	14:05h	Horário final:	14:42h										
Arguição: Horário início:	14:43h	Horário final:	16:00h										
8. Nota final:	10,0												
9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.													

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 35 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 35 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 20 de Fevereiro de 2019

Presidente: Tatiana Guisane Bellano
1º Avaliador: João Márcio Sobitti
2º Avaliador: Aluísio M. P. F. F.
3º Avaliador: Marcelo P. G. S.
Candidato: Samyele Acontara Emiliano

FOLHA DE APROVAÇÃO

SANNYELE ALCANTARA EMILIANO

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO CARVÃO VEGETAL OBTIDO DA PIRÓLISE DA ESPÉCIE *Dipteryx alata* (BARU)

Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Tatiane Luciano Balliano, Universidade Federal de Alagoas
(Orientadora)

Prof.^o Dr.^o João Inácio Soletti, Universidade Federal de Alagoas
(Coorientador)

Prof.^a Dr.^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Universidade Federal de Alagoas
(Examinadora Interna)

Prof.^o Dr.^o Mozart Daltro Bispo, Universidade Federal de Alagoas
(Examinador Externa)

Dedico este trabalho aos meus pais, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que foi minha maior força nos momentos de angústia e desespero. Sem ele, nada seria possível. Obrigada por abençoar o meu caminho ajudando-me a alimentar meu foco, minha força e minha disciplina, alcançando bênçãos que me trouxeram até aqui.

Aos meus pais, Rita e Edmilson, meus irmãos, Sanmara e Túlio e minha prima Caroline Alcantara, que acompanharam minha dedicação e torceram por mim, além de me incentivarem a seguir em frente diante dos meus momentos de desânimo e cansaço. Saibam que sem vocês a realização desse sonho não seria possível. A minha melhor amiga Yuri Cristina, que durante a minha vida se tornou uma verdadeira irmã, me apoiando e me dando forças para vencer esta etapa com palavras de incentivo, não me permitindo desistir.

Ao meu namorado, meu amor e meu amigo, Slandey Vasconcelos, que me apoiou e me deu tantos consolos carregados de pressão para finalização do trabalho, sempre me lembrando dos meus prazos apertados e do meu sonho de alcançar a graduação.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Tatiane Luciano Balliano, que além de professora se tornou uma verdadeira amiga e confidente no decorrer destes anos, me guiando na vida profissional e pessoal, despertando em mim o interesse da pesquisa e desenvolvimento tecnológico. Agradeço pela confiança e incansável dedicação em exigir de mim muito mais do que eu imaginava ser capaz de fazer. Aqui deixo minha gratidão por compartilhar seu conhecimento, tempo e experiência.

Sou grata ao professor João Inácio Soletti, nosso conhecido Johnny e também meu coorientador, que além de seu conhecimento e laboratório para realização da pesquisa me forneceu seu bom humor.

Aos meus amigos de graduação Evellyn Patrícia e Thalles Alberto que contribuíram valiosamente em minha jornada acadêmica e a Wedja Tenório, Wesley Calixto, Mozart Daltro e Luiz Daniel, pra mim vulgo Neto, que neste trajeto final foram de suma importância para realização do meu trabalho, sendo não somente orientadores como também amigos. Agradeço por todos os momentos de descontração para não me deixar desesperar.

Minha sincera gratidão a todos que fizeram ou ainda fazem parte do LaBioCriMM, que se tornou minha segunda casa, minha segunda família, em especial a Prof.^a Dr.^a Valéria Rodrigues Malta e a Prof.^a Dr.^a Sheyla Welma.

A quem não mencionei, mas esteve presente ao meu lado eu quero deixar meu profundo agradecimento, pois vocês foram imensamente importantes nesta etapa da minha vida.

RESUMO

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma espécie vegetal arbórea originária das regiões férteis do cerrado brasileiro. Trata-se de uma das espécies mais promissoras para cultivo devido ao seu uso múltiplo, correspondente ao reaproveitamento de todas as suas partes, desde o tronco até o fruto. Entretanto, existem poucos estudos sobre a utilização da casca e outros rejeitos, podendo vir a se tornar um problema ambiental em função do grande volume gerado já que este representa 90% do volume total, gerando custos adicionais para as empresas quanto ao tratamento de seus resíduos. Nesse contexto, busca-se uma reutilização para esta biomassa de maneira a agregar valor ao resíduo, gerar renda e reduzir o custo do descarte. Como a casca do baru pode ser considerada uma biomassa lignocelulósica, isto torna-a uma matéria-prima viável para obtenção de carvão ativado que pode ser empregado na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização do carvão ativado do baru (*Dipteryx alata*). Para desenvolvimento do estudo foi realizado uma série de ensaios que envolvem desde a preparação da matéria-prima até a obtenção do carvão vegetal pelo processo de pirólise a vácuo e a partir do adsorvente obtido, a caracterização do mesmo, submetendo-o ainda a ensaios de adsorção e estudo cinético. A análise termogravimétrica realizada inicialmente na biomassa indicou que 500°C seria a temperatura ótima de pirólise. A partir da análise elementar da biomassa do Baru e seu respectivo *biochar*, foi possível perceber um aumento no teor de carbono, alcançando desta maneira o objetivo desejado já que no geral, maiores teores de carbono proporcionam a formação de uma área de superfície elevada com um elevado volume de poros no carvão ativado. Em comparativo, os espectros obtidos pelo FTIR para o *biochar* e o seu carvão ativado indicam que não houve interação nos grupos funcionais e sim a liberação de porosidade, aumentando assim sua área superficial. Desta maneira, a partir dos resultados obtidos, pode-se constatar que o resíduo do baru tem as características necessárias para ser usado como matéria-prima viável para produção de carvão ativado.

Palavras-chave: Baru, Pirólise, Carvão Ativado, Área superficial e Adsorção.

ABSTRACT

The barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) Is a tree species native to the fertile regions of the Brazilian cerrado. It is one of the most promising species for cultivation due to its multiple use, corresponding to the reutilization of all its parts, from the trunk to the fruit. However, there are few studies on the use of bark and other wastes, and may become an environmental problem due to the large volume generated since this represents 90% of the total volume, generating additional costs for companies regarding the treatment of their waste. In this context, a reuse for this biomass is sought in order to add value to the waste, generate income and reduce the cost of disposal. As baru bark can be considered a lignocellulosic biomass, this makes it a viable raw material to obtain activated carbon that can be used in the adsorption of organic and inorganic compounds. Therefore, the present work had as objective the production and characterization of the baru activated charcoal service (*Dipteryx alata*). For the development of the study, a series of tests were carried out, from the preparation of the raw material to the production of the charcoal by the process of vacuum pyrolysis and from the adsorbent obtained, the characterization of the same, by subjecting it to the tests of adsorption and kinetic studies. The thermogravimetric analysis initially performed on the biomass indicated that 500°C would be the optimum pyrolysis temperature. From the elementary analysis of the biomass of baru and its *biochar*, it was possible to perceive an increase in the carbon content, thus achieving the desired objective since in general, higher carbon contents provide the formation of a high surface area with a high pore volume to the activated carbon. Thus, from the results obtained, it can be verified that the baru residue has the necessary characteristics to be used as a viable raw material for the production of activated carbon.

Key words: *Baru, Pyrolysis, Activated Carbon, Surface Area and Adsorption.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Biomas Brasileiros.....	16
Figura 2 - Bioma Cerrado.....	18
Figura 3 - Aspectos gerais do barueiro	20
Figura 4 – Aspectos gerais do fruto do barueiro (baru).....	20
Figura 5 - Componentes da Biomassa lignocelulósica.....	23
Figura 6 - Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.....	24
Figura 7 - Aplicações do bio-óleo.....	26
Figura 8 - Estrutura dos constituintes estruturais do biochar. a) Folhas cristalinas de grafeno e b) estruturas aromáticas amorfas.....	27
Figura 9 - Estrutura do Carvão ativado.....	29
Figura 10 - Grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.....	30
Figura 11: Etapas do processo de Adsorção.....	36
Figura 12 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	42
Figura 13 - Moinho tipo Willye utilizado para triturar amostras.....	43
Figura 14 - Aspecto da matéria-prima moída.....	43
Figura 15 – Desenho esquemático da unidade de pirólise. (A): Bomba de vácuo; (B): Condensadores e kitassatos; (C): Forno tubular e reator de pirólise; (D): Controlador do forno.....	46
Figura 16 – Reator para ativação química do Biochar.....	47
Figura 17 - Depósito de Patentes ao longo do tempo.....	49
Figura 18 - Principais depositantes de patentes.....	50
Figura 19 - Principais áreas tecnológicas das patentes existentes.....	50
Figura 20 – TG/DTG do endocarpo do Baru.....	55
Figura 21 – Curva TG para biochar e carvão ativado.....	56
Figura 22 – Espectroscopia na Região do Infravermelho da Biomassa do Baru.....	56
Figura 23 - Espectroscopia na Região do Infravermelho do (a) <i>biochar</i> e (b) carvão ativado.....	58
Figura 24 - Micrografias do carvão <i>in natura</i> e do carvão ativado.....	59
Figura 25 - Curva de Calibração para o fenol.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 26 - Porcentagem de remoção do fenol em função do tempo para o carvão vegetal de Baru.....	61
Figura 27 - Ajuste do modelo de Pseudo-primeira ordem para a cinética de adsorção.....	62
Figura 28 - Ajuste do modelo de Pseudo-segunda ordem para a cinética de adsorção....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção relativa dos principais constituintes do biochar.....	28
Tabela 2 - Principais técnicas de análise térmica e seus parâmetros.....	33
Tabela 3 - Comparativo entre adsorção química e física.....	35
Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas do Fenol.....	40
Tabela 5 - Teor de umidade para biomassa, <i>biochar</i> e carvão ativado do Baru.....	51
Tabela 6 – Dados percentuais dos produtos obtidos da pirólise.....	52
Tabela 7 – Análise Elementar para biomassa, <i>biochar</i> e carvão ativado do Baru.....	53
Tabela 8 – Valores experimentais referentes absorbância.....	60
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos de adsorção do fenol no biocarvão ativado de Baru	62

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação Química no Processo de Pirólise.....	24
Equação 2 – Capacidade de Adsorção no equilíbrio.....	37
Equação 3 - Modelo Cinético de Pseudo-primeira ordem.....	37
Equação 4 – Linearização do Modelo Cinético de Pseudo-primeira ordem.....	38
Equação 5 – Modelo Cinético de pseudo-segunda ordem.....	38
Equação 6 – Integração modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	38
Equação 7 – Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	38
Equação 8 – Razão H/C Análise Elementar.....	44
Equação 9 – Razão O/C Análise Elementar.....	44
Equação 10 – Teor de Umidade.....	44
Equação 11 - Relação entre absorvância e concentração da solução de fenol.....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivos Gerais.....	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1. Biodiversidade Brasileira.....	16
3.2. Biodiversidade do Cerrado Brasileiro.....	18
3.3. Baru (<i>Dipteryx alata</i> Vog.).....	19
3.3.1. Prospecção Tecnológica do Baru (<i>Dipteryx alata</i> Vog.).....	22
3.4. Pirólise.....	22
3.4.1. Biomassa.....	23
3.4.2. Produtos da Pirólise.....	25
3.5. Carvão Ativado.....	29
3.6. Caracterização da biomassa e Carvão.....	30
3.6.1. Teor de Lignina.....	31
3.6.2. Análise Elementar.....	31
3.6.3. Teor de umidade.....	31
3.6.4. Potencial Hidrogeniônico.....	32
3.6.5. Técnicas Termo-analíticas.....	32
3.6.6. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
3.7. Adsorção.....	34
3.7.1. Cinética de Adsorção.....	36
3.7.2. Modelos Matemáticos.....	37
3.8. Aplicações.....	39
3.8.1. Fenóis.....	40
4. METODOLOGIA.....	42
4.1. Prospecção Tecnológica.....	43
4.2. Preparo da Matéria-prima.....	43
4.3. Caracterização da Biomassa e do carvão ativado.....	44
4.3.1. Análise Elementar.....	44

4.3.2 Teor de umidade	44
4.3.3 Análise Termogravimétrica - TGA.....	45
4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	45
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	45
4.4 Pirólise a vácuo.....	46
4.5 Ativação Química do <i>Biochar</i> (obtenção carvão ativado).....	47
4.6 Curva de Calibração	48
4.7 Cinética de Adsorção.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Prospecção Tecnológica	49
5.2 Teor de Umidade	51
5.3 Obtenção Carvão da Pirólise a vácuo	51
5.4 Caracterizações da Biomassa <i>in natura</i> e carbonizada.....	52
5.4.1 Análise Elementar.....	52
5.4.2 Análise Termogravimétrica	54
5.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	56
5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
5.5 Cinética de Adsorção.....	60
6 CONCLUSÃO.....	65
7. REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma espécie vegetal arbórea originária das regiões férteis do cerrado brasileiro (ALVES et al., 2010). A depender de sua região geográfica pode ser conhecido por alguns nomes populares, tais como: barujó, baruzeiro, baruí, coco-feijão, cumbaru, cumaru e pau cumaru (GUIMARÃES et al., 2008). Esta planta tem como fruto o baru, cuja polpa possui um sabor doce que envolve uma amêndoa comestível (DA CRUZ et al., 2011).

Trata-se de uma das espécies mais promissoras para cultivo devido a seu uso múltiplo, correspondente ao reaproveitamento de todas as suas partes. A madeira de seu tronco é de alta densidade, utilizada para cercas, postes e construção civil (vigas, caibros, batentes, tábuas e tacos para assoalhos), bem como para a fabricação de carrocerias e implementos agrícolas (SANO et al., 2004). Da casca, pode ser ainda extraído três triterpenos pentacíclicos: lupeol, lupen-3-ona e betulina que são utilizados no tratamento de dores na coluna (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). A polpa e a amêndoa (semente) são comestíveis e ricas em calorias e sais minerais. As sementes são empregadas na extração de óleo, devido ao alto teor de lipídeos que apresentam, tornando-o economicamente viável como óleo vegetal ou como matéria-prima para a indústria química e farmacêutica (CEMIG, 2001). Entretanto, existem poucos estudos sobre a utilização do endocarpo, pois este pode se tornar um problema ambiental em função do grande volume gerado, em função do grande volume gerado já que este representa 90% do volume total, gerando custos adicionais para as empresas quanto ao tratamento de seus resíduos (ROSA et al., 2016).

Tendo em vista a preocupação de ordem mundial quanto ao desenvolvimento de um sistema limpo e sustentável de produção, entra nesse contexto a reutilização da biomassa, sendo esta uma possibilidade de agregar valor ao resíduo, gerando renda e reduzindo o custo do descarte.

Desta maneira, o reaproveitamento do endocarpo do Baru é pouco estudado, mesmo que represente a maior proporção em relação à massa do fruto. A literatura nos mostra que esta parte do fruto pode vir a ser reaproveitada como papel, briquetes, biomassa para fogão a lenha e carvão vegetal (CARRAZZA, 2010).

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização do carvão do Baru (*Dipteryx alata*) através do processo de pirólise a vácuo visando sua utilização frente a efluentes contaminados com fenóis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

- Caracterizar, produzir e avaliar o carvão vegetal da espécie *Dipteryx alata* (Baru) obtido por meio da pirólise a vácuo, e através da ativação química obter o carvão ativado, avaliando por meio de processos adsorptivos: estudo cinético e de equilíbrio sua eficiência na adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar um estudo na literatura para avaliação do uso da casca do Baru como adsorvente viável;
- Caracterizar a biomassa através de técnicas termo-analítica (TGA) a fim de determinar a melhor condição de temperatura para pirólise;
- Obter carvão vegetal do endocarpo da espécie vegetal *Dipteryx alata* (Baru) através do processo de pirólise a vácuo;
- Preparar o adsorvente a partir da ativação química com carbonato de potássio;
- Caracterizar a biomassa e o carvão vegetal obtido no processo quanto ao teor de umidade, composição elementar, análises termogravimétricas, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), área de superfície BET e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV;
- Realizar ensaios de adsorção do fenol através da cinética de adsorção avaliando sua eficiência através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Biodiversidade Brasileira

A biodiversidade retrata a variabilidade de organismos vivos de todas as origens, compreendendo a diversidade biológica na natureza. De acordo com Barbieri (2010), “o termo bio, de biodiversidade, ou diversidade biológica significa vida, portanto, biodiversidade é a diversidade da natureza viva”.

Devido às proporções continentais de nosso país, em torno de 8,5 milhões km² o mesmo apresenta várias zonas climáticas o que resulta em distintos biomas (Figura 1): a Floresta Amazônica, a Caatinga, a Floresta Tropical da Mata Atlântica, o pampa, o Pantanal, e o Cerrado. Devido a esta variabilidade, muitas espécies brasileiras são endêmicas, e de grande importância econômica mundial.

Figura 1 - Biomas Brasileiros.



Fonte: CRISTINA, 2013.

Com mais de 46 mil espécies catalogadas (FORZZA et al., 2016), o Brasil tem a flora mais rica do mundo, mesmo que a falta de contato com a natureza, e crescente desmatamento terminaram em uma desvalorização as espécies nativas, sendo utilizada somente uma pequena

fração das suas potencialidades em relação ao número total (JOLY et al., 2011; CARNEIRO, 2014).

O bioma amazônico é composto por um verde e vasto mundo de águas e florestas, sendo o maior bioma brasileiro na qual crescem 2500 espécies de árvores (ou um terço de toda madeira tropical do mundo) e 40 mil espécies de plantas (das 100 mil da América do Sul). Além da madeira, incluem enormes estoques de borracha, castanha e minérios (MILARÉ, 2007). Já a biodiversidade da caatinga ampara atividades econômicas voltadas a fins agrosilvopastoris e industriais, especialmente nos ramos farmacêuticos, cosméticos, químicos e de alimentos (MMA, 2016).

Analogamente, A Mata Atlântica é formada por um conjunto de formações florestais e ecossistemas associados como restingas, manguezais e campos de altitude. Hoje, seu território remanescente corresponde somente a 22% do original, mas mesmo reduzida e fragmentada a Mata Atlântica ainda abriga mais de 20.000 espécies vegetais. Além do mais, tem papel fundamental em serviços ambientais como regular o fluxo de mananciais hídricos, assegurar a fertilidade do solo, controlar o equilíbrio climático e proteger encostas das serras (CELLI, 2018).

O Pampa se restringe ao estado do Rio Grande do Sul, correspondendo a 63% do território deste estado. Suas paisagens naturais estão associadas a planícies, serras, morros rupestres e coxilhas. E por possuir ecossistemas antigos, apresenta fauna e flora próprias da região, contabilizando mais de 3000 espécies, com notável diversidade para gramíneas (450 espécies), leguminosa e ainda cactáceas (MMA, 2014).

Em termos mundiais, o Pantanal é considerado uma das maiores extensões úmidas do planeta, mesmo sendo o bioma que possui menor extensão territorial no Brasil. Trata-se de uma planície aluvial, influenciada por rios que drenam a bacia do Alto Paraguai. Segundo a Embrapa, quase duas mil espécies de plantas já foram identificadas e classificadas de acordo ao seu potencial, destacando-se sua utilização no ramo farmacêutico.

Ademais, ocupando uma área de 2.036.448 km², cerca de 22% do território nacional e possuindo a nascente das três maiores bacias hidrográficas da América do Sul (Amazônica/Tocantins, São Francisco e Prata) o Cerrado brasileiro abriga 11.627 plantas (EMBRAPA, 2014) já catalogadas, sendo reconhecido como a savana mais rica do mundo.

Esta diversidade biológica serve como um repositório químico, biológico e genético de exploração para tecnologias ainda não estudadas que possuam aplicações científicas e

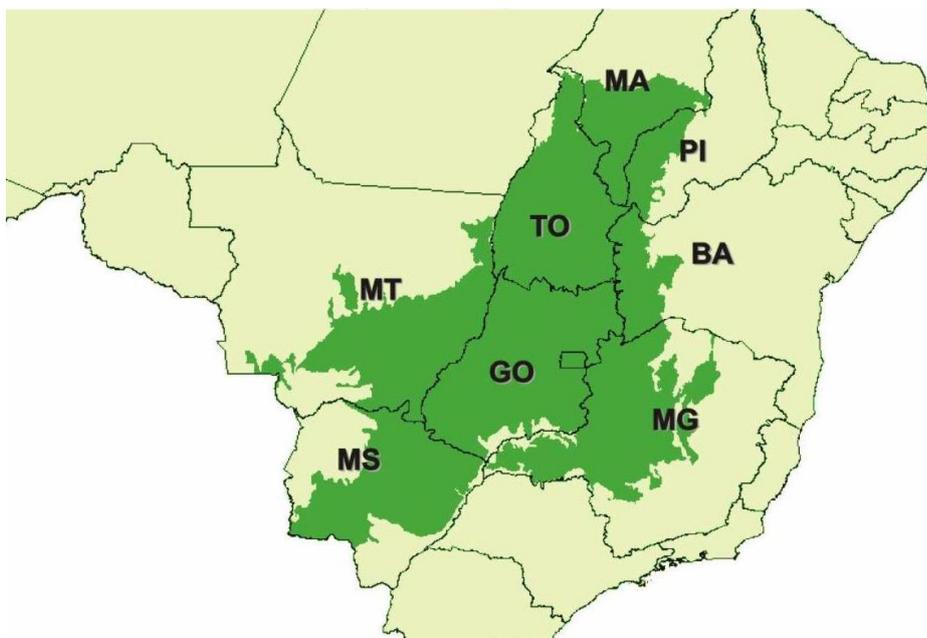
tecnológicas em diversas áreas, como nas indústrias de alimentos, cosméticos, solventes, plásticos, celulose, dentre outros (FERRO et al., 2006).

3.2 Biodiversidade do Cerrado Brasileiro

Atuando como uma conexão com outros biomas, o Cerrado apresenta-se como um elo entre a Mata Atlântica, a Amazônia, a Caatinga e o Pantanal. Ao compartilhar espécies com os demais biomas, o Cerrado se torna um local de alta diversidade sendo considerada a savana mais rica do planeta.

Classificado como o segundo maior dentre os biomas do Brasil e ocupando cerca de 25 % da área territorial do país, o cerrado pode ser encontrado nas regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste, com abrangência total do Distrito Federal (Figura 2). Por ser cortada por três das maiores bacias hidrográficas da América do Sul, seu elevado potencial aquífero favorece sua biodiversidade ao garantirem manutenção da dinâmica hídrica de várias bacias hidrográficas brasileiras, que permitem a sua vegetação, em particular campos úmidos e as várzeas, absorverem água durante o período chuvoso, regulando seu fluxo para os rios (AGUIAR et al., 2015).

Figura 2 - Bioma Cerrado.



Fonte: EMBRAPA, 2014.

Sua localização entre a linha do Equador e o trópico de Capricórnio, fornece um clima tropical úmido e seco, sendo marcado por meses com chuva em abundância e períodos com

temperaturas de até 40°C (FERREIRA, 2010). Seu solo predominante são os Latossolos, que representam cerca de 48% da área deste bioma, sendo caracterizados pela sua grande profundidade e infertilidade devido a pobreza em nutrientes como cálcio, magnésio e potássio. Em contrapartida, apresentam coloração avermelhada devido à alta concentração de ferro.

Devido às condições do solo, sua vegetação usualmente apresenta árvores baixas, inclinadas e tortuosas, com ramificações retorcidas e raízes longas para que alcancem os lençóis freáticos no período de seca. Conforme as condições do solo e a oferta de água, o cerrado destaca-se por uma grande variação fitofisionômica, por apresentar formas florestais, savânicas e campestres que recebem diversas denominações como campos, cerrado, cerradão, veredas, ambientes alagadiços, matas e matas ciliares, tornando-se um sistema biogeográfico, onde qualquer intervenção em algum desses subsistemas interferem como um todo (RIBEIRO; WATER, 2008).

A alta diversidade de ambientes se reflete em uma elevada riqueza de espécies, com plantas herbáceas, arbustivas, arbóreas e cipós, totalizando 12.356 espécies que ocorrem espontaneamente e uma flora vascular nativa (pteridófitas e fanerógamas) de 11.627 (EMBRAPA, 2014), que representam aproximadamente 44% da flora endêmica.

Dentre os frutos nativos da região que possuem elevado valor nutricional, características intrínsecas e de grande potencial econômico, sendo, portanto amplamente comercializados e consumidos “*in natura*” pelas indústrias caseiras, destacam-se o pequi (*Caryocar brasiliense*), a cagaita (*Eugenia dysenterica*), a mangaba (*Hancornia speciosa*), o araticum (*Annona crassiflora*), a guariroba (*Syagrus oleracea*), a gabioba (*Camponesia cambessedeani*), o ingá-de-metro (Ingá sp), o caju-do-campo ou cajuí (*Anacardium humile*), a curriola (*Pouteria ramiflora*) e o baru (*Dipteryx alata Vog.*), dentre inúmeras outras espécies nativas (LEMOS, 2012).

3.3 Baru (*Dipteryx alata Vog.*)

Por ser considerada uma espécie de destaque do Cerrado brasileiro, o barueiro, uma espécie vegetal arbórea pertencente à família Leguminosae, cuja castanha de seu fruto é bastante apreciada para consumo (QUEIROZ; FIRMINO, 2014) apresenta uma altura média de 15-25 metros de altura com copa alongada de 6-11 metros de diâmetro (Figura 3), destacando-se pela sua ampla distribuição e produtividade na região, tendo em vista que sua produção rende em média de 2.000 a 6.000 frutos por planta (SOARES JÚNIOR et al., 2007).

Seu fruto, o baru, é do tipo legume drupóide, ou seja, com polpa fibrosa e centro endurecido, contendo uma única semente comestível. Caracteriza-se ainda por uma textura lisa, fibrosa, geralmente ovóide, levemente achatada e de coloração marrom (Figura 4). Este fruto é composto por polpa (mesocarpo), endocarpo e semente.

Figura 3 - Aspectos gerais do barueiro.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 4 – Aspectos gerais do fruto do barueiro (baru).



Fonte: Autora, 2019.

Da casca, podem ser extraídos três triterpenos pentacíclicos: lupeol, lupen-3-ona e betulina que são utilizados no tratamento de dores na coluna (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). Sua polpa apresenta textura variada, de pastosa a farinácea, de sabor doce a amargo (a depender do teor de taninos presentes), bem como um valor calórico com cerca de 300 kcal/100g, contendo aproximadamente 60% de carboidratos (essencialmente amido) e 30% de fibras insolúveis, vem sendo bastante utilizada como ração animal, mas pouco na alimentação humana (ROCHA; CARDOSO-SANTIAGO, 2009).

O endocarpo, camada que reveste as sementes do baru, tem característica lenhosa e de cor mais escura que o mesocarpo fibroso, representando 90% da massa total do fruto. Pode ser aproveitado para fins artesanais, para a produção de carvão ou como fonte combustível, diminuindo assim a extração de madeira para esse fim. Contudo, o endocarpo lenhoso é normalmente considerado rejeito na utilização do fruto ou somente queimado para geração de energia no processo de torrefação. Mas esta parte do fruto deve ser vista como uma biomassa lignocelulósica importante por possuir alto teor de celulose (40%), hemicelulose (30%) e lignina (20%), sendo o restante constituído por pectina, proteína, extrativos e cinzas (SINGH et al., 2014). Devido seu alto volume e pouco reaproveitamento, esta é a parte do fruto que merece maior prospecção quanto as suas finalidades.

A amêndoa, que representa 5% do fruto, apresenta alto valor energético, variando de 476 kcal/100g a 560 kcal/100g, composta de 20% a 30% de proteínas e 40% de lipídeos (PINHO et al., 2015) sendo considerada uma boa fonte energética para uma dieta saudável e com vantagens nutricionais (DA CRUZ et al., 2011; DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010; TAKEMOTO et al., 2001) devido a alta densidade de minerais, como: cálcio, ferro, magnésio, fósforo, potássio, manganês, cobre, zinco e selênio (DE OLIVEIRA et al., 2011), sendo estes últimos responsáveis por seu caráter antioxidante.

As sementes de baru (amêndoa) quando consumidas cruas possuem fatores anti-nutricionais, podendo ser inibidores de tripsina (enzima catalisadora do processo de degradação de proteínas no intestino). Por este motivo, as sementes devem ser passadas por um processo térmico de torrefação antes do consumo. Estas são ricas em ácido fítico e taninos (MARIN; ARRUDA; SIQUEIRA, 2009), bem como um elevado teor de fenólicos que no geral são considerados bioativos, ou seja, antioxidantes naturais, sendo atribuídos a esses a capacidade de prevenção de diversas doenças crônico-degenerativas (IGNAT et al., 2011). Além destes compostos as sementes apresentam alta proporção de lipídeos, o que sugere sua utilização para extração de óleos.

Este óleo tem sido comercializado nos grandes centros como produto rico em compostos bioativos como antioxidantes, vitamina E, ômega-6 e ômega-9. O perfil lipídico das amêndoas é majoritariamente monoinsaturado com alto teor de ácido oleico (aproximadamente 51%), um elevado teor em ácido graxo linoléico (cerca de 28%) e alta porcentagem de poliinsaturados (30%). Apresenta baixo teor em tocoferóis, sendo o α -tocoferol (5 mg/ 100 g) o mais elevado, seguido do γ - tocoferol (4,3 mg/ 100 g) com um teor médio total de tocoferóis de 14 mg/ 100 g (GARCIA et al., 2007; TAKEMOTO et al., 2001).

Em resumo, os usos do barueiro e seu fruto estão relacionados à alimentação humana (doces, licores, farinhas, óleos e outros) e de animais (recobrimento de pastagens), na construção civil, na medicina, devido suas propriedades anti-reumáticas e reguladoras hormonais, uso farmacêutico (óleos e cosmética), paisagístico (recuperação de áreas degradadas) e combustível, tendo em vista que o carvão do Baru é considerado com maior poder de queima que o carvão comum (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004).

3.3.1 Prospecção Tecnológica do Baru (*Dipteryx alata* Vog.)

A prospecção tecnológica vem se apresentando cada vez mais frequente, como uma poderosa ferramenta capaz de dar suporte para o levantamento de conhecimentos técnicos a respeito de um determinado assunto, mas também como um grande auxiliar na tomada de decisão.

Além de todo estudo do ponto de vista técnico-científico que foi realizado neste trabalho sobre a espécie *Dipteryx alata* Vog, faz-se necessário um entendimento do que está sendo produzido tecnologicamente e quais as perspectivas, principais áreas e possibilidades de desenvolvimento de novos produtos derivados do Baru. Neste sentido, um levantamento patentário, bem como, uma breve análise desses documentos foi realizado com o intuito de identificar as principais oportunidades de desenvolvimento tecnológico para produtos derivados de baru.

3.4 Pirólise

Várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas como alternativas viáveis para o reaproveitamento de rejeitos e novos modos de produção de energia, tendo como foco principal a utilização da biomassa. Dentre as tecnologias mais utilizadas temos a termoconversão, que transforma a biomassa em outra forma de energia de maior densidade e qualidade, sendo representada pelos processos de combustão, gaseificação e pirólise.

O processo de pirólise consiste no fracionamento dos materiais sólidos à medida que estas passam pela zona de calor gerado dentro do reator. Inicialmente, os resíduos perdem umidade através da secagem e em seguida, ao entrar na zona pirolítica são decompostos em substâncias distintas (AIRES et al., 2003)

Os parâmetros operacionais como a taxa de aquecimento, tempo de residência, temperatura, granulometria do material, teor de umidade, presença de oxigênio, entre outros, podem afetar qualitativamente e quantitativamente a formação dos produtos finais, sendo de

imprescindível necessidade o controle dos mesmos, a fim de se obter um maior aproveitamento do material (SANTOS, 2014).

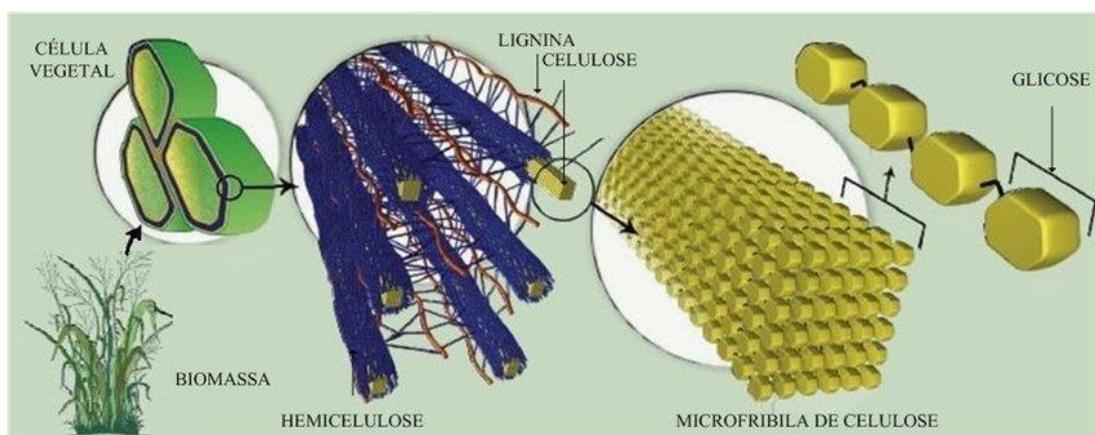
A pirólise usa como fonte de matéria prima na produção de energia a biomassa. Neste processo tem-se o aquecimento da matéria orgânica até sua decomposição, na total ausência de oxigênio, a uma determinada taxa até alcançar uma temperatura máxima denominada temperatura de pirólise, que varia desde os 400 °C até o início do regime de gaseificação (PEDROZA et al., 2010). Após atingir a temperatura ideal para degradação térmica, a mesma deve ser mantida por um tempo específico.

O processo necessita de energia externa para romper ligações nas estruturas das macromoléculas presentes na biomassa (DINIZ, 2005) e pode ou não ser realizado na presença de um gás mediador, sendo normalmente utilizado nitrogênio, por ser um gás inerte e melhorar a qualidade do bio-óleo produzido.

3.4.1 Biomassa

A biomassa, matéria-prima utilizada no processo de pirólise, pode ser representada através de átomos elementares como carbono, hidrogênio e oxigênio, na qual quando combinados formam a celulose, a hemicelulose e a lignina (Figura 5). Estes três componentes são responsáveis pelas características obtidas nos produtos pirolenhosos.

Figura 5 - Componentes da Biomassa lignocelulósica.



Fonte: YARRIS, 2014.

Estes componentes macromoleculares lignocelulósicos são polissacarídeos de cadeias longas que são acumulados nas células vegetais mediante processos de fotossíntese (EICHLER et al., 2015) e apresentam resistência a degradação que são provenientes de três fatores principais: a cristalinidade da celulose, a hidrofobicidade da lignina e o

encapsulamento da celulose pela matriz lignina-hemicelulose (MORAIS et al., 2012). Estes constituintes majoritários formam a parede celular das células vegetais dos quais estão dispostos e se relacionam (hemicelulose e lignina entrelaçadas envolvendo a celulose) de maneira a formar a biomassa lignocelulósica.

Como matéria-prima, a biomassa tem grande potencial energético por ser fonte de carbono renovável. Seu processo de produção ocorre por reações fotossintéticas onde a energia solar é disponibilizada pela planta sob forma química que pode vir a ser utilizada para realizar a redução do dióxido de carbono em carboidratos e reações de oxidação da água para produção de oxigênio (SOLOMONS, 2012; FERREIRA; SILVA, 2013).

Em seu processo de transformação, mais especificamente na pirólise, várias são as reações químicas que ocorrem, tendo as que acontecem diretamente sobre o substrato (primárias) (Eq. 1) e as que atuam na decomposição dos produtos intermediários (secundárias), como é o caso dos vapores orgânicos liberados (LUENGO et al., 2008).



As características e rendimentos dos produtos de pirólise irão depender do tipo e características físico-químicas da biomassa. O endocarpo do Baru considera-se uma biomassa lignocelulósica de grande importância e dela, pode-se obter uma mistura de compostos com diferentes graus de polaridade e solubilidade, não apresentando nenhum composto principal, somente conglomerados (Figura 6).

Figura 6 - Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.



Fonte: Adaptado, ROCHA, PÉREZ e CORTEZ (2004 apud DINIZ, 2005).

Esta biomassa ao ser submetida ao processo de pirólise a vácuo normalmente origina três produtos: gases, compostos por hidrogênio, metano e monóxido de carbono; licor

pirolenhoso (bio-óleo), composto por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos de elevada densidade e baixo teor de enxofre; e o carvão (biochar), que se trata de um resíduo sólido composto por carbono quase puro, vidros, metais e outros materiais inertes. Estes produtos são normalmente obtidos de sucessivas reações de craqueamento, polimerização, coqueificação, isomerização e desidratação (SANTOS, 2013), apresentando potencial de aplicação principalmente para geração de energia. Além disso, o carvão gerado pode ser empregue como matéria-prima para produção de carvão ativado, que tem como uma de suas funcionalidades a remoção de contaminantes do solo (SILVA, 2009).

3.4.2. Produtos da Pirólise

- **Gases**

A fração gasosa da pirólise é constituída por dois tipos de gases, os condensáveis, que ao serem resfriados se condensam formando compostos que fazem parte da fração líquida dos produtos da pirólise e os não condensáveis. Inicialmente tem-se a formação dos voláteis como CO, CO₂ e CH₄. Antes que atinja a temperatura de conversão, os gases CO, CO₂ e vapor d'água resultam de reações de degradação como as que acontecem na hemicelulose vegetal para formação do carvão pirolítico (SILVEIRA, 2009).

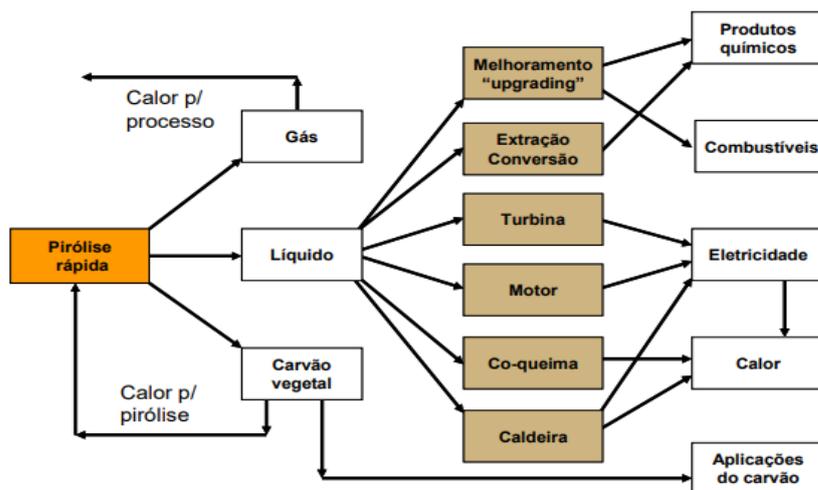
- **Bio-óleo**

Em seguida, tem-se a formação de misturas complexas, denominada como bio-óleo que possui uma composição elementar semelhante ao da biomassa, sendo formada pela rápida e simultânea despolimerização e fragmentação dos principais componentes desta (celulose, hemicelulose e lignina) através de processos térmicos (BRIDGWATER, 2005). Durante este processo de despolimerização e fragmentação, um grande número de compostos é formado por uma mistura entre água, oxigênio e diversos compostos hidro carbonados de estruturas complexas como os hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos. Devido à em sua composição possuir substâncias químicas valiosas, em concentrações significativas, podem ser utilizados como matéria-prima na química fina (ROMEIRO et al.,2012), como adicional à matéria-prima da refinaria do petróleo ou como combustível (BRIDGWATER,2005).

O bio-óleo apresenta características bem diferentes do óleo combustível. Possui um alto teor de oxigênio (35-40%p/p) e de água (15-30%), alta acidez (pH ~2,5), maior densidade (1,2 kg /l) e menor poder calorífico (17MJ/kg), que representa cerca de 40% do poder

calorífico do óleo combustível (43MJ/kg). É solúvel em solventes polares, mas completamente imiscível em hidrocarbonetos. Este produto é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo, devido a exposição ao ar e à luz, resultando no aumento da viscosidade (ZHANG et al., 2017). Um resumo de suas aplicações é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Aplicações do bio-óleo.



Fonte: Adaptado BRIDGWATER, 2005.

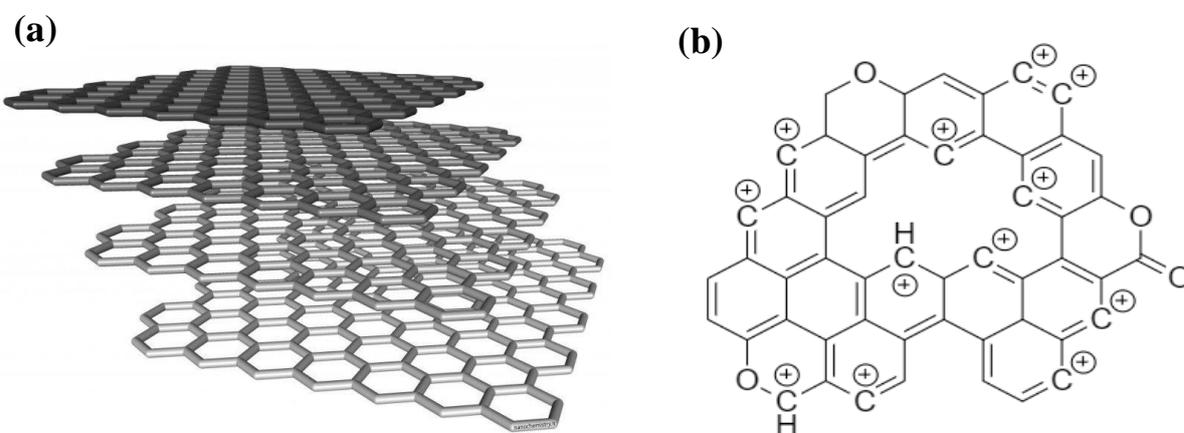
- **Biochar**

A fração sólida da pirólise é representada pelo carvão, também conhecido por *biochar*, um dos produtos do tratamento térmico da biomassa obtido em baixa atmosfera de oxigênio. Este é um material carbonáceo, rico em carbono pirogênico, que se trata de estruturas orgânicas de alta estabilidade e recalcitrância química, isto é, degradam-se lentamente no ambiente, onde permanecem por um longo tempo (LEHMANN; JOSEPH, 2009). São obtidos principalmente, a partir da pirólise de biomassa, resíduos estes normalmente provenientes de processos agroindustriais.

Trata-se de um produto altamente poroso, usualmente alcalino e que apresenta grande área de superfície específica. Estima-se que cerca de 50% de carbono contido na biomassa original, pode ser retido dentro do *biochar*, portanto possui uma forte estrutura aromática e é por isso que sua degradação é mais difícil. Sua oxidação no solo ocorre lentamente, o que leva à produção de grupos funcionais negativos em sua superfície, como grupos carboxílicos e fenólicos. Estruturalmente, o *biochar* é composto por duas frações principais, folhas cristalinas de grafeno empilhadas e aleatoriamente ordenadas e por estruturas aromáticas

amorfos, sendo por vezes encontrados heteroátomos (O, N, P e S) dentro de seus anéis, contribuindo assim para a elevada heterogeneidade da superfície química e para a reatividade do biochar (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009; AMONETTE; JOSEPH, 2009) (Figura 8).

Figura 8 - Estrutura dos constituintes estruturais do *biochar*. a) Folhas cristalinas de grafeno e b) estruturas aromáticas amorfas.



Fonte: Adaptado GEIM; NOVOSELOV, 2010.

Fonte: Autora, 2019.

O rendimento deste produto depende das características térmicas e químicas das matérias-primas utilizadas. Segundo Syred et al.(2006) o aumento na temperatura de pirólise causa diminuição de sólido produzido (*biochar*), aumento dos produtos gasosos e aumento na concentração de carbono fixo na fração sólida. Portanto, a temperatura final é uma das variáveis responsáveis pela qualidade final do carvão vegetal por desempenhar um papel fundamental nas diversas reações durante o processo, levando à geração de produtos com características químicas e físicas diferentes (TRUGILHO & SILVA, 2004).

A interação de gases da pirólise com o ambiente provoca reações exotérmicas que conduzem a formação do *biochar*. Condições que sustentam a rápida transferência de massa geralmente minimizam estas reações e a utilização de N₂, por exemplo, reduz o tempo de residência dos gases por pressionar os gases do processo fora da zona de reação, diminuindo a possibilidade de reações secundárias e inibindo a possibilidade de repolimerização de vapores, maximizando o rendimento e garantindo ausência de atmosfera oxidante (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

Normalmente, curtos tempos de residência favorecem a obtenção de produtos líquidos, pois em condições operacionais de pirólise, os vapores liberados no processo podem levar à formação de gases não condensáveis. Por outro lado, o teor de cinzas e pH no carvão aumentam. Assim, segundo Banghel et al. (2009) maiores tempos de residência permitem que os vapores gerados no processo tenham maior possibilidade de continuar reagindo com outros produtos, para formar carvão.

A pressão, também é um parâmetro que afeta o rendimento do processo, pois o aumento na pressão provoca uma melhor transferência de calor dentro do reator, produzindo um carvão mais uniforme, além de reduzir o tempo requerido para aquecimento. Este fato está associado a uma maior concentração da fase gasosa, composta pelos voláteis no interior do reator (ANTAL; GRONLI, 2003).

Outro parâmetro associado ao rendimento deste produto é quanto ao poder calorífico da biomassa, que está relacionado aos teores de materiais voláteis, umidade e cinzas (Tabela 1) presentes, sendo influenciado pelo grau de umidade da matéria-prima e a reatividade, que pode ser definida como sendo a velocidade na qual a determinada temperatura o carbono reage com um gás contendo oxigênio.

Tabela 1 - Proporção relativa dos principais constituintes do biochar.

Constituinte	Material Volátil	Umidade	Cinzas
Proporção (peso/peso) %	0-40	1-15	0,5-5

Fonte: Adaptado de Brown, 2009.

A porosidade deste produto é resultante das estruturas das células e poros do material de origem. Sua composição química também pode causar mudanças estruturais devido à ocorrência de liberação de gases, derretimento e fusão. Durante a pirólise e seu gradual aumento de temperatura ocorre uma perda de massa principalmente, sob a forma de voláteis (inicialmente água, seguido de hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, H₂, CO e CO₂), mas também se aumenta a proporção de carbonos aromáticos.

Para além destes constituintes, o *biochar* contém uma gama de nutrientes (H, N, P, K, S, O) para as plantas, podendo ser valioso para seu uso no solo. Os níveis destes nutrientes dependem do teor anteriormente presente na biomassa e das condições de pirólise.

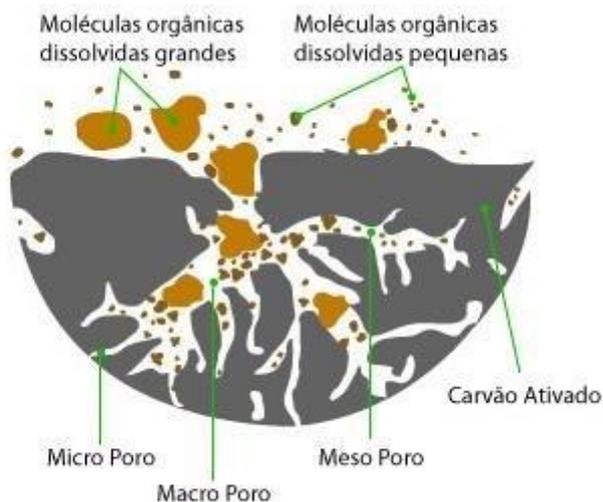
O uso do carvão proveniente de resíduos agrícolas representa um diferencial competitivo por armazenar energia na forma de carbono, que pode ser usado na queima direta

ou ativado por processos físicos ou químicos, que geram um produto de alto valor agregado como o carvão ativado, que pode ser vendido ou usado em etapas intermediárias do processamento principal, servindo como adsorvente em processos de purificação ou mesmo em processos catalíticos.

3.5 Carvão Ativado

Esta forma de carbono possui uma complexa estrutura com poros classificados de microporos ($< 20\text{\AA}$) a macroporos ($>500\text{\AA}$) e vários tipos de superfícies e irregularidades (Figura 9). Apresenta notáveis propriedades para remoção de impurezas dissolvidas em solução e pode ser empregue em forma de pó ou granulado, conforme a necessidade, sendo vastamente utilizado em sistemas de filtragem por possuir a capacidade de coletar seletivamente gases e líquidos no interior de seus poros.

Figura 9 - Estrutura do Carvão ativado.



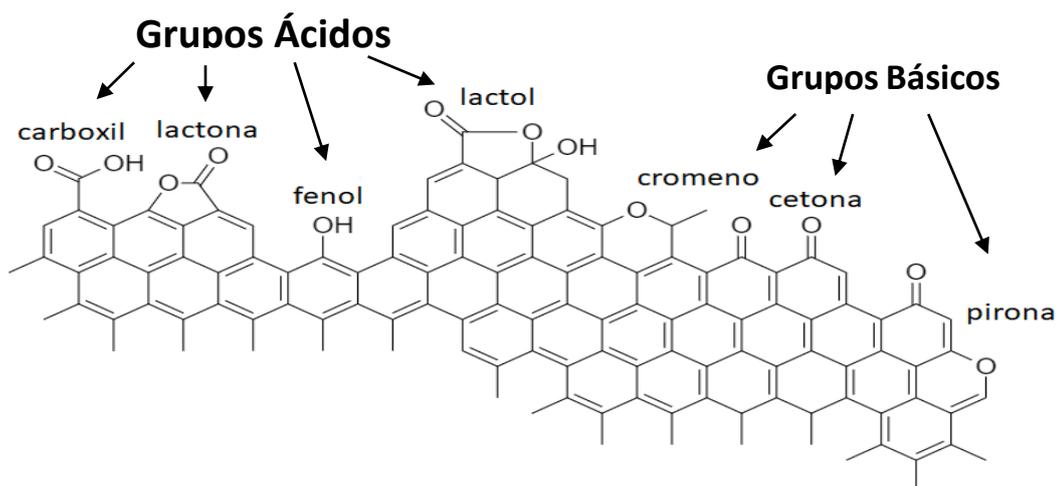
Fonte: SILVA, 2017.

Sua preparação pode ser física ou química. A ativação física consiste na eliminação de impurezas, tais como voláteis, a fim de obter uma estrutura constituída basicamente por carbono (OZDEMIR et al., 2014). Já a ativação química, acontece na presença de agentes ativantes, tais como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e carbonato de potássio (K_2CO_3) (PEREIRA et al., 2008). Estes são agentes ativantes que influenciam na decomposição pirolítica, aumentando o rendimento de carbono. Esta ativação

apresenta algumas vantagens, como maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica (GERCEL, et al., 2007).

A complexa e heterogênea composição química após ativação estende-se a superfície, podendo assumir comportamento ácido, básico, hidrofóbico e hidrofílico, o que explica a forma como o carvão interage com uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos através do processo de adsorção. A contribuição de cada característica do material depende da matéria-prima e condição de produção (AMONETTE; JOSEPH, 2009). Sua estrutura é basicamente constituída por camadas hexagonais paralelas formadas de carbono tetraédrico, que estão interligados pelos vértices de átomos de carbono. Esta região acomoda uma série de compostos oxigenados e nitrogenados que podem estar em sua forma simples ou composta, na forma de grupos funcionais. Na Figura 10 tem-se uma representação de como alguns grupos funcionais se encontram ligada a superfície do carvão.

Figura 10 - Grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.



Fonte: Autora, 2019.

Estes grupos influenciam nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade. Desta forma, o carvão ativado pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos inorgânicos (PANIZZA, 2000). Assim, estes grupos funcionais ligados aos carbonos insaturados dos vértices da cadeia podem também influenciar a polaridade da superfície e sua interação com o solvente.

3.6 Caracterização da biomassa e Carvão

A qualidade dos produtos da pirólise é influenciada pelas condições do processo, tecnologias empregadas e características da biomassa, gerando produtos da pirólise com

aspectos variáveis. Diferentes técnicas e análises de caracterização tanto da biomassa como dos produtos da pirólise fornecem informação fundamental para avaliação da qualidade e aplicações potenciais relacionados ao uso de cada material (RONSSE et al., 2013).

A começar pelas características químicas da biomassa a ser carbonizada, seu principal aspecto a ser considerado é quanto ao teor de lignina que a mesma apresenta, visto que este componente está diretamente relacionado ao rendimento final de carvão da pirólise (SOHI et al., 2010; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). Além da composição, deve-se determinar seu teor de umidade, tendo em vista que é considerado um dos parâmetros de maior influência na eficiência da combustão, uma vez que a presença de água em concentração alta reduz o poder calorífico da amostra. As mesmas análises podem ser realizadas para caracterização do carvão vegetal. Emprega-se ainda a espectroscopia de Infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas, determinação área superficial pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura.

3.6.1 Teor de Lignina

A determinação deste parâmetro é de extrema importância, visto que a presença de lignina aumenta o rendimento da produção de carvão, além de aumentar seu poder calorífico, isto porque a lignina tem maior resistência à degradação térmica, consequência das ligações entre carbonos constituintes das unidades de fenil-propano presentes em sua estrutura (BUFALINO 2012).

3.6. 2 Análise Elementar

A composição elementar é a propriedade que define os componentes presentes na matéria. As análises mais usuais referem-se ao teor de oxigênio (O), carbono (C), hidrogênio e nitrogênio (N). Os resultados normalmente se apresentam em termos de porcentagem de massa seca. Esta análise não permite descrever a fórmula molecular do composto, mas proporciona um conhecimento aproximado do teor de matéria orgânica. No geral, tem-se uma maior quantidade de oxigênio e hidrogênio para as biomassas, enquanto tem-se mais carbono para os combustíveis fósseis (PARICKH et al., 2007).

3.6.3 Teor de umidade

Trata-se de um parâmetro que pode refletir nas propriedades mecânicas e energéticas do produto final (HANSTED, 2016), atuando como um agente ligante entre as partículas e

como lubrificante no processo, podendo diminuir o consumo de energia específica em sua produção. Entretanto, a quantidade de água é limitante na formação e durabilidade do carvão, pois o alto teor de umidade interfere na resistência mecânica do material, reduzindo seu poder calorífico.

Desta maneira, o controle de umidade da biomassa é determinante para não gerar carvões quebradiços, agregando assim maior valor comercial ao material combustível, já que ao ser liberada, a elevada quantidade de vapor d'água propicia um aumento de pressão nos poros, resultando em carvões extremamente friáveis (DE ASSIS, et al., 2012). Sua porcentagem pode estar presente em até 15% na matéria-prima e deseja-se para o carvão níveis que não ultrapassem os 8%, pois há referências que quando o teor de umidade no carvão está acima do desejado há prejuízos econômicos quanto ao seu emprego, tendo em vista o aumento no consumo do carvão e como consequência uma maior intensidade nas reações de combustão para fornecimento de calor (BRITO, 1993).

3.6.4 Potencial Hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) é uma característica que varia com o processo de decomposição térmica da biomassa. A presença de grupos funcionais orgânicos como -COOH e -OH diminuem com o aumento da temperatura, mas em contrapartida contribuem com a formação de carbonatos (CaCO_3 e MgCO_3) e bases orgânicas (Na e K). Como resultado do aumento da temperatura há um aumento significativo no pH que influencia na aplicação como neutralizante em solos ácidos, o que permite melhorar a qualidade destes aumentando sua produtividade (LEE et al., 2013).

As caracterizações de combustíveis como biomassas têm sido estudadas por técnicas termo-analíticas. As vantagens da técnica incluem a rápida avaliação do comportamento do combustível, a determinação das temperaturas iniciais e finais da combustão, bem como a temperatura de máxima reatividade e o tempo total de combustão (MAGDZIARZ; WILK, 2013).

3.6.5 Técnicas Termo-analíticas

As análises termogravimétricas podem ser definidas por um conjunto de técnicas que visam o estudo de comportamento da amostra frente a um dado programa de temperatura, em função do tempo ou temperatura. Técnicas termo-analíticas (Tabela 2) incluem: análise termogravimétrica (TGA), termogravimétrica derivativa (DTG), calorimetria diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA). Estas técnicas são utilizadas como ferramenta

para identificar parâmetros cinéticos de reação e aplicações no estudo da decomposição térmica de materiais orgânicos e inorgânicos (GREENHALF et al., 2012).

Tabela 2 - Principais técnicas de análise térmica e seus parâmetros.

Técnica	Parâmetro	Medida
Termogravimétrica (TGA) Termogravimétrica derivativa (DTG)	Variação da Massa	Umidade, Materiais voláteis, Cinzas.
Análise Térmica Diferencial (DTA)	Variação de Temperatura	Temperatura Inicial dos processos endotérmicos e exotérmicos.
Calorimetria Diferencial (DSC)	Variação da Entalpia	Entalpia, calor específico, transição vítrea e ponto de fusão.

Fonte: Autora, 2019.

A análise termogravimétrica (TGA) é baseada na medição constante da massa da amostra durante um processo de aquecimento. Geralmente tem-se um decréscimo na massa, devido à perda de umidade, voláteis e reação de pirólise. Esta análise pode ocorrer em atmosfera oxidante ou inerte e com o resultado obtido de forma gráfica é possível concluir informações quanto à estabilidade térmica, porcentagem de umidade, voláteis e cinzas (RAAD, 2004). A curva TG representa as variações de massa quando submetidas a uma taxa de aquecimento fixa ou à temperatura fixa. Já a curva DTG exhibe as taxas de variações da massa (dm/dt) em função da temperatura. Ambas as curvas tem aplicações no estudo da decomposição térmica de materiais orgânicos e inorgânicos em ambientes oxidantes inertes (GREENHALF et al., 2012). Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que permite determinar a temperatura de transição e mudanças de entalpia causadas por alterações físicas ou por reações químicas. Seu principal uso é medir qualitativamente reações exotérmicas e endotérmicas.

3.6.6 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Outra forma de caracterização do material é através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que emprega uma operação matemática para calcular espectros obtidos a partir de um interferograma, ou seja, através do registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. Esta técnica é normalmente utilizada para identificação da presença de grupos funcionais na superfície do material. Para análise, anteriormente, as amostras são

misturadas com brometo de potássio com pureza espectroscópica a fim de espectros com menor ruído.

O carvão proveniente da pirólise apresenta-se como um produto sólido de diferenças morfológicas notáveis em comparação a biomassa *in natura* no que diz respeito à porosidade e área superficial. Todas as propriedades anteriormente citadas (análise elementar, pH, área superficial) influenciam nas aplicações na agricultura. As propriedades de adsorção podem ser determinadas através das propriedades morfológicas.

3.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica tem como principal função obter informações a respeito da forma das partículas e tamanho dos grãos, sendo o método de caracterização microestrutural mais versátil disponível, encontrando aplicações em diversos campos de conhecimento, mais particularmente engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica e de minas, geociências, ciências biológicas, química, dentre outros (DEDAVID et al., 2007). O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, que são normalmente empregados em um microscópio óptico convencional, proporcionando assim o aumento em até 300.000 vezes da imagem, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas (PEREIRA, 2005). A análise nos permite obter informações quanto à morfologia e composição de uma amostra sólida, inclusive no estudo de carvões ativados, possibilitando assim a detecção da existência e do tamanho de poros no carvão.

3.7 Adsorção

A adsorção trata-se de uma operação em que se transfere massa do tipo sólido-fluido, na qual os sólidos ficam responsáveis em reter sob sua superfície substâncias existentes em solução (SCHNEIDER, 2008). A velocidade de adsorção tende a diminuir com o tempo, à medida que os sítios mais superficiais já se encontram ocupados por moléculas de adsorvatos, tornando mais difícil a difusão de moléculas para o interior do carvão a fim de encontrar sítios disponíveis. Este processo está intimamente ligado às propriedades do adsorvato (tamanho e massa da molécula, polaridade, além da solubilidade entre as espécies), natureza do adsorvente, além das condições da solução (MOSQUETTA, 2010). A afinidade entre um adsorvente e um adsorvato é a principal característica do processo de adsorção. Sendo a solubilidade entre o adsorvato e o solvente também uma característica significativa.

Dependendo do tipo e forças envolvidas na interação adsorvato /adsorvente, a separação das espécies indesejáveis dos demais componentes da solução pode ocorrer através da adsorção química ou física. A adsorção física é um processo rápido e reversível, que decorre da atração de forças intermoleculares fracas. Já a adsorção química é formada ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo, portanto um rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido, sendo um processo instantâneo e irreversível (KARGE, 2008). As principais características que distinguem os tipos de adsorção estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparativo entre adsorção química e física.

Adsorção Química	Adsorção Física
Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes	Causada por forças de Van de Walls
Há transferência de elétrons	Não há transferência de elétrons
Acamada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento acima da temperatura de adsorção	A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção
Adsorvente altamente modificado na superfície	Adsorvente quase não é afetado

Fonte: BAGGIO, 2007; BANSAL; GOYAL, 2005.

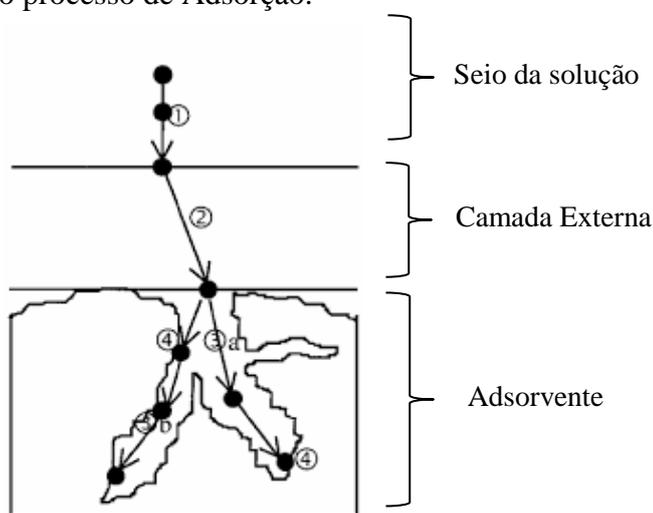
As aplicações industriais do carvão ativado baseiam-se exatamente na capacidade das moléculas presentes no fluido aderirem sobre a superfície de um sólido, ocorrendo um acúmulo de moléculas (soluto) sobre a superfície do adsorvente, causando um decréscimo da concentração na fase líquida do soluto e um aumento correspondente sobre a superfície do carvão ativo, até se obter o equilíbrio. Para cada adsorção específica, a distribuição e volume dos poros também são importantes para controlar o acesso das moléculas do adsorvato na superfície interna do carvão ativado (MUCCIACITO, 2006).

Desta maneira, o estudo sobre adsorção pode ser analisado quantitativamente por meio da cinética de adsorção, baseando-se em dados experimentais. Essas duas informações são importantes para a escolha de um adsorvente adequado, na quantidade de adsorvente necessário para um processo e, conseqüentemente, para o dimensionamento do sistema de adsorção.

3.7.1 Cinética de Adsorção

Trata-se de um parâmetro importante para determinação da eficiência do processo de adsorção (MEMON et al., 2008). O conhecimento da cinética pode prever informações quanto à taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma solução para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores. Em princípio, o processo depende diretamente da velocidade (ou taxa) das etapas sucessivas da adsorção, como é representado na Figura 11:

Figura 11: Etapas do processo de Adsorção.



Fonte: MAIA, 2017.

A primeira etapa da adsorção que corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação, significando que um aumento na concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. Já a segunda etapa, que se trata da difusão do adsorvato para dentro dos poros depende da natureza das moléculas da solução. Como etapa determinante tem-se a adsorção propriamente dita na superfície interna do adsorvente.

Inicialmente, a cinética de adsorção apresenta-se com uma velocidade maior, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. À medida que o processo passa a acontecer na superfície interna há uma redução na velocidade de reação, fato que pode ser resolvido através da agitação (BARROS, 2001).

Os perfis das reações de adsorção podem ser descritos por modelos cinéticos, representados por equações matemáticas que facilitam o tratamento dos dados obtidos, quanto à interação sólido-solução na adsorção.

3.7.2. Modelos Matemáticos

Existem vários modelos cinéticos que tratam dos dados experimentais de adsorção. Ho e Mckay empregaram a equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para avaliação do processo adsorptivo, sendo o coeficiente de determinação, R^2 , quem determina qual dos modelos teve um melhor ajuste aos dados cinéticos obtidos experimentalmente. Inicialmente, espera-se que os valores da capacidade adsorptiva no equilíbrio, obtidos experimentalmente, sejam próximos aos valores teóricos, obtido através dos modelos aplicados.

$$q_e = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

q_e = Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_o = Concentração inicial da solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_t = Concentração do soluto em fase líquida em qualquer tempo ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

V = Volume da solução (L);

W = Massa do adsorvente (g).

- **Modelo Cinético de Pseudo-primeira ordem**

A equação de Lagergren descreve a taxa de adsorção em sistemas líquidos. O modelo assume que a taxa de variação de captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. A Equação 3 expressa a forma diferencial da equação de Lagergren (HO, 2004).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo:

$\frac{\partial q}{\partial t}$ = taxa de adsorção;

q = quantidade de soluto adsorvido no material sólido no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg. g⁻¹);

t = tempo (min);

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

Integrando a Equação 3, com condições iniciais de $q_t=0$ e $t=0$, obtém-se a Equação 4:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.4})$$

O valor de k_1 depende da concentração inicial do adsorvato que varia de um sistema para outro, geralmente ele tende a diminuir com o aumento da concentração. Além disso, na maioria dos casos a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (Pino, 2005).

- **Modelo Cinético de Pseudo-segunda ordem**

Ao contrário do modelo anterior, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (Pino, 2005). A cinética baseada neste modelo pode ser descrita pela Equação 5.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

$\frac{\partial q}{\partial t}$ = Taxa de adsorção;

q = quantidade de soluto adsorvido no material sólido no tempo t (mg. g⁻¹);

q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg. g⁻¹);

t = tempo (min);

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g. mg⁻¹. min⁻¹).

Separando as variáveis de integração e integrando a equação 5 nas condições iniciais de $q=0$ e $t=0$, teremos a equação 6 que quando linearizada apresenta o formato da Equação 7.

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq.7})$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem for aplicável, um gráfico (t/qt) versus t deve mostrar uma relação linear e o valor de k_2 será obtido como coeficiente linear da reta. O modelo prevê que a razão entre o tempo e a quantidade adsorvida deve ser linear em função do tempo. Sendo assim, quanto maior for a concentração de adsorvato, mais tempo é necessário para se atingir o equilíbrio e por sua vez, menor será o valor de k_2 (SEN GUPTA et al., 2011). Esse modelo prevê o comportamento de um processo de adsorção química que possui uma taxa controlada (CHAIRAT et al., 2008).

Os ensaios de adsorção foram realizados com soluções de fenol puro, a fim de avaliar a adsorção do fenol frente o carvão ativado, tendo em vista que a remoção de compostos orgânicos tóxicos e micropoluentes orgânicos, provenientes de efluentes industriais, vêm causando grande preocupação quanto à qualidade das águas para reuso.

3.8 Aplicações

O carvão de pirólise pode ser utilizado diretamente como combustível ou em briquetes. A combustão direta da biomassa não é recomendada devido seu alto teor de umidade. Por outro lado, as densidades de muitos tipos de biomassas são mais baixas que a densidade do carvão. Assim, como alternativa, a briquetagem de baixa densidade em algumas espécies tem sido considerada (YAMAN, 2004).

Para uso no solo, o carvão ideal difere daquele empregado para geração de energia, que necessita de uma maior aromaticidade das estruturas carbonáceas, para um maior potencial de queima, pois quanto maior seu estado de redução do carbono no carvão, maior será seu potencial de oxidação e, portanto, maior seu poder calorífico. Já a presença de grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas e carboxilas ligadas a estruturas carbonadas presentes no biocarvão (MANGRICH et al., 2011) tornam-no ativo e funcional, contribuindo para o aumento da capacidade de troca catiônica do solo. A alta porosidade e superfície específica possibilita a interação com as substâncias presentes no solo e as características desse biochar dependem não somente do tipo de biomassa, mas também das condições de pirólise utilizadas em sua produção. Esta utilização em solo visa benefícios agronômicos e estoque de carbono, apresentando propriedades que permitem melhorar a infiltração de água, incrementar a disponibilidade de nutrientes, aumentar a atividade microbiana, retenção de nutrientes e armazenamento de carbono (MOHAN et al., 2014).

Devido ao seu caráter adsorptivo apresentam alta habilidade em dissolver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como os fenóis, presente em efluentes industriais, que se

não tratados apresentam sérios problemas ambientais devido à alta toxicidade e a possível acumulação no ambiente (MENEDEZ et al., 2004).

3.8.1 Fenóis

Atualmente, tem-se uma grande preocupação quanto à poluição das águas por compostos orgânicos de elevada toxicidade, onde seu comportamento no meio ambiente causam sérios problemas à saúde humana. Em geral, esses componentes são formados por fenóis, bisfenóis, aromáticos polinucleares ou outros, que possuem muitas vezes propriedades carcinogênicas, teratogênicas ou mutagênicas (WAKE, 2005).

Compostos fenólicos quando puros, são substâncias cristalinas, incolores, que apresentam cheiro característico. São solúveis em água e solventes orgânicos, possuindo alta mobilidade, podendo atingir com rapidez as fontes de água, conferindo gosto e odor desagradáveis, mesmo quando presentes em baixas concentrações (BEKER et al., 2010; DABROWSKI et al., 2005; LÁSZLÓ; PO DKOŚCIELNY; DABROWSKI, 2006).

Estes compostos estão incluídos em destaque na lista de poluentes de acordo a Environmental Protection Agency (EPA), dos USA, estando em sexagésima quinta posição dentre os 126 principais poluentes (EPA, 2011), devido aos diversos problemas causados pela sua elevada solubilidade em água, alta reatividade e difícil biodegradação (BIELICKA-DASZKIEWICZ, K, 2004). Algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas do Fenol.

Propriedades do Fenol	
Fórmula Molecular	C ₆ H ₅ OH
Massa Molar	94,11 g mol ⁻¹
Massa específica a 25°C	1,034 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	40,9 °C
Ponto de Ebulição	181, 75 °C
Solubilidade em água à 20 °C	8,4g de fenol/100mL de água
Área Superficial	3,05. 10 ⁻⁹ m ² /molécula
Diâmetro molecular	0,62 nm

Fonte: BUSCA et al., 2008; CETESB, 2010.

Este composto é bastante utilizado em diferentes processos industriais relacionados à síntese de produtos químicos, nas áreas farmacêutica e petroquímica, produção de plásticos, tintas, fertilizantes, pesticidas, etc, sendo, portanto um destacado poluente presente na composição dos efluentes dessas indústrias (SRIVASTAVA, V. C. et al., 2006; AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K, 2005). Tendo esta preocupação, a Resolução da

CONAMA 430 /2011 definiu que o valor limite da concentração de fenol nas águas de consumo humano é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BUSCA, G. et al, 2008), tendo em vista que trata-se de um composto químico corrosivo e irritante as membranas mucosas, que causa morte se ingerido, inalado ou absorvido pela pele.

Desta maneira, considerando o perigo da recirculação e reuso do efluente industrial sem tratamento, muitos processos vem sendo estudados e aplicados com a finalidade de obter alta qualidade para os efluentes tratados.

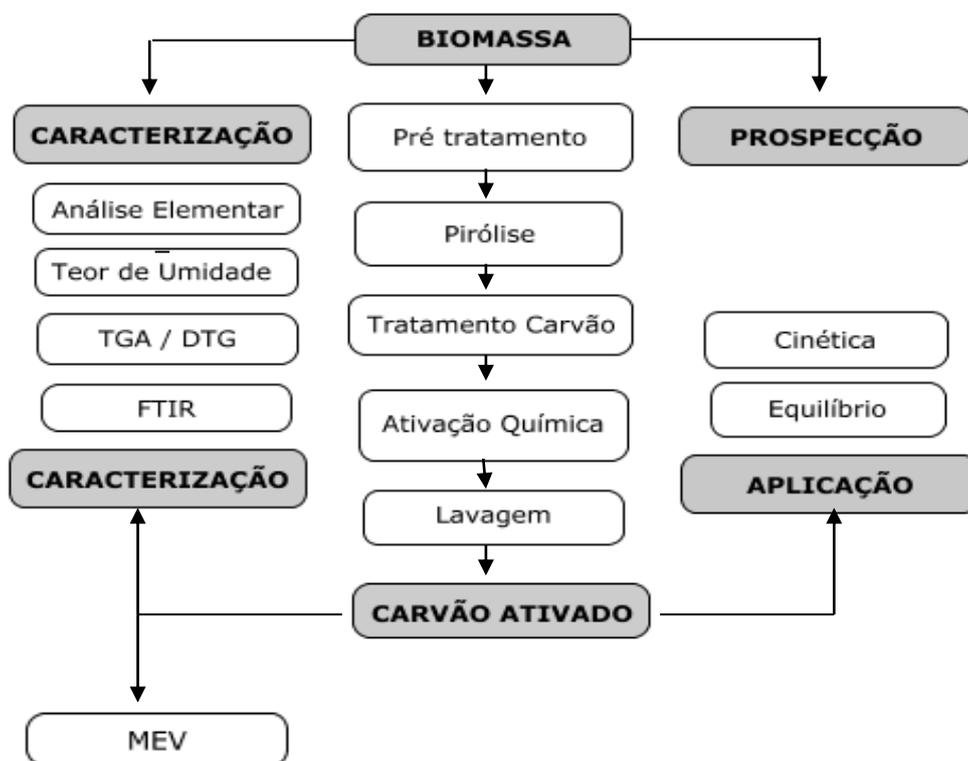
Assim sendo, diversas tem sido as técnicas empregadas com intuito da remoção destes compostos. Dentre os vários métodos utilizados, a adsorção por carvão ativado é o melhor e o mais frequentemente utilizado (MOHAMED, F. Sh., 2006), entretanto, o alto custo do processo e dificuldades de regeneração, limitam o seu uso. Nesse contexto, vem se destacando o biocarvão ativado, originado de resíduos celulósicos, que permitem baratear o custo da produção e reduzir o impacto ambiental que seria gerado com o descarte inadequado. A eficiência deste processo está relacionada às interações eletrostáticas e a formação de complexos entre os compostos orgânicos e grupos funcionais presentes na superfície desse carvão.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Para melhor entendimento, a metodologia foi separada em: preparação da matéria-prima, caracterização da biomassa, que envolve os ensaios de determinação do teor de umidade, análise elementar, análise termogravimétrica (TG /DTG), espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), determinação de área da superfície pelo método BET e Microscopia Eletrônica de Varredura. E a partir do método de pirólise a vácuo a obtenção do carvão vegetal e caracterização do adsorvente obtido, submetendo-o após ativação a ensaios de adsorção e estudo cinético.

Os procedimentos experimentais foram realizados em sua maioria no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos – LASSOP da Universidade Federal de Alagoas- UFAL. No mais, experimentos realizados em parceria com outros laboratórios estão relatados na metodologia específica. Na figura 12 tem-se um resumo das principais atividades desenvolvidas neste estudo.

Figura 12 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.



Fonte: Autora, 2019.

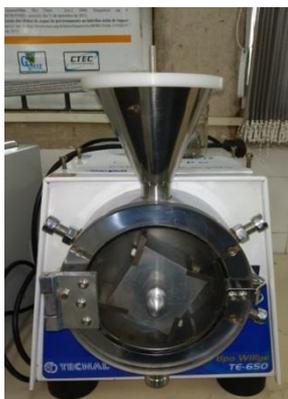
4.1 Prospecção Tecnológica

Para a realização da prospecção tecnológica foi utilizado o banco de dados do software Patent Inspiration®, que possibilita a recuperação de documentos de patentes de mais de 90 países no mundo, fornecendo dessa forma uma visão do cenário mundial acerca da tecnologia em questão. Dessa forma, para esta etapa foi utilizada como estratégia de abordagem, o emprego das palavras chaves “Baru” e “*Dipteryx alata Vog*” com a finalidade de obter o máximo de documentos de patentes nos resultados dessa pesquisa.

4.2 Preparo da Matéria-prima

Foi utilizado como matéria-prima para eventuais análises, o endocarpo do Fruto Baru, proveniente da cidade de São Romão, no interior do estado de Minas Gerais. A mesma foi triturada em moinho tipo Willye modelo TE-650 (Figura 13), obtendo-se um pó fino (Figura 14).

Figura 13 - Moinho tipo Willye utilizado para triturar amostras.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 14 - Aspecto da matéria-prima moída.



Fonte: Autora, 2019.

4.3 Caracterização da Biomassa e do carvão ativado

4.3.1 Análise Elementar

O ensaio foi desempenhado pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB, residente na Universidade Federal de Sergipe –UFS. Sendo realizada em um CHN628 da LECO, na qual os resultados obtidos foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950°C e do *Afterburner* em 850°C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um range de massa entre 10-200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50mg em uma folha de estanho e as razões atômicas determinadas pelas equações 8 e 9, tornando possível o fornecimento das frações em peso dos principais elementos que compõem a biomassa: carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e hidrogênio (H).

$$H/C = \frac{\%H/MMH}{\%C/MMC} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$O/C = \frac{\%O/MMO}{\%C/MMC} \quad (\text{Eq. 9})$$

4.3.2 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada em duplicata e adaptada de acordo aos procedimentos descritos na norma NBR 16508 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2017). A umidade é calculada medindo-se a diferença de massa da amostra antes e depois de ser dessecada (peso seco).

As amostras com massa de aproximadamente 5,000g foram pesadas em balança analítica, modelo SHIMADZU AY 220, sendo levadas e mantidas em estufa a 100°C (± 3 °C) por um período de 48h. Decorrido o tempo, as amostras foram retiradas da estufa e levadas para o dessecador a fim de evitar absorção da umidade presente na atmosfera. Ao atingir a temperatura ambiente, as amostras foram pesadas e o teor de umidade calculado a partir da Equação 10.

$$TU\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde m_1 é a massa inicial da biomassa em gramas e m_2 a massa final da biomassa em gramas.

4.3.3 Análise Termogravimétrica - TGA

A análise consistiu em verificar a variação da massa das amostras em função do aumento da temperatura ou tempo, empregando uma taxa de aquecimento pré-estabelecida. O ensaio foi realizado pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química – GcaR, na Universidade Federal de Alagoas. O equipamento termogravimétrico usado, da marca TA Instruments, modelo discovery SDT-650 utilizou 10mg de amostra, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, numa vazão de 40mL/min. O equipamento forneceu resultados da perda de massa em função da temperatura através da curva termogravimétrica (TG).

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de modelo NICOLET iS10 que fica situado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, localizado no Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. A região de varredura do equipamento abrangeu de 4000cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, por Transformada de Fourier, utilizando-se pastilhas com KBr. Para preparo das pastilhas foi adicionado alguns mg de Brometo de Potássio (KBr) misturados a amostra finamente moída a fim de reduzir o ruído na análise. A mistura foi então prensada produzindo uma pastilha transparente. Esta análise foi realizada com objetivo de mostrar a diversidade de grupos funcionais na matéria-prima, em seu respectivo *biochar* e carvão ativado.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

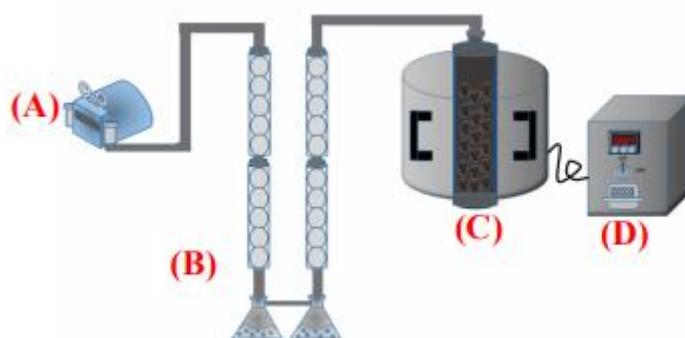
Neste trabalho, as imagens microscópicas foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico SHIMADZU, modelo SSX-550 Superscan, situado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, localizado no Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. Para análise, as amostras foram preparadas sendo metalizadas por 6 minutos com alvo de ouro com corrente de 10 mA em metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701, isso por se tratarem de amostras isolantes que tendem a acumular a carga elétrica do feixe primário, gerando artefatos na imagem, portanto, tornou-se necessário o processo de metalização. Decorrida esta etapa, as amostras foram analisadas e fotografadas.

4.4 Pirólise a vácuo

Para realização do processo de pirólise, foram pesados e adicionados 400g de biomassa triturada ao reator tubular de aço inoxidável, que foi imediatamente lacrado e levado ao pirolisador, que consiste em um sistema formado por um forno tubular modelo JUNG LT6 2010 de 1kW de potência, com limite de temperatura de até 1000°C e revestido por uma manta térmica a fim de isolar o sistema e reduzir a perda de calor. Conta com um controlador de temperatura e de taxa de aquecimento modelo JUNG J400 6.2010 de 2,5kW, além de um sistema de condensação que conta com 4 condensadores ligados em série. O sistema é resfriado por um banho termostático modelo TECNAL TE-18, com o propósito de condensar os gases formados no processo, sendo estes armazenados em balões que estão conectados na região inferior dos condensadores.

Por tratar-se de uma pirólise a vácuo, o sistema utiliza uma bomba a vácuo da marca FANEM, modelo 089/CAL, com uma pressão negativa de 20kPa contendo um filtro de carvão a fim de evitar que gotículas de produtos liquefeitos sejam arrastados no processo de sucção e danifiquem o equipamento. A Figura 15 apresenta o sistema de pirólise.

Figura 15 – Desenho esquemático da unidade de pirólise. (A): Bomba de vácuo; (B): Condensadores e kitassatos; (C): Forno tubular e reator de pirólise; (D): Controlador do forno.



Fonte: SANTOS, 2017.

O sistema foi aquecido a uma taxa de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a uma temperatura de 500°C , com tempo de residência de 120min. No início do ensaio, o sistema foi mantido em repouso por aproximadamente 5min, sob vácuo, para retirada de qualquer resquício de oxigênio presente no reator.

Posteriormente a retirada do reator, o carvão formado foi triturado em almofariz e pistilo e classificado em peneiras de análise granulométrica, até obtenção da granulometria desejada, abaixo de 65 mesh para subsequente ativação química.

4.5 Ativação Química do *Biochar* (obtenção carvão ativado)

Neste procedimento utiliza-se um agente ativador químico que impregna na partícula *in natura*, proporcionando uma melhor distribuição do volume dos poros. Para ativação e impregnação do material no carvão foram separadas 6,0 g do *biochar*, que foram colocados em contato dinâmico com 18 g de Carbonato de potássio (K_2CO_3) e um pequeno volume de água destilada até completa homogeneização, com auxílio de um agitador magnético à temperatura ambiente, durante 12 horas. Em seguida, o material foi seco em estufa a $110^\circ C$ por 3 horas, com periódica agitação, para evitar a formação de cinzas. Decorrido este tempo, esses materiais secos foram levados ao reator (Figura 16) a uma temperatura de $500^\circ C$ sob uma taxa de $10^\circ C \cdot min^{-1}$ em atmosfera inerte, durante 60min, para produção do carvão ativado.

Figura 16 – Reator para ativação química do *biochar*.



Fonte: Autora, 2019.

As amostras do tratamento químico foram lavadas com água destilada para remoção do agente ativador em excesso. A lavagem foi realizada até obtenção do pH da água de lavagem ser igual ao pH inicial da água. Na sequência, as amostras foram secas em estufa e encaminhadas para as análises de caracterização e estudo cinético.

4.6 Curva de Calibração

Fez-se necessária a construção de uma curva de calibração da solução de fenol para relacionar a absorvância de cada ponto obtida por espectrofotometria e a concentração real da solução. A solução padrão de fenol utilizada apresentou uma concentração de 100ppm (100 mg. L⁻¹), na qual a partir desta, através da diluição obteve-se soluções de 10, 20, 30, 40 , 50 , 60, 70 , 80 e 90 mg. L⁻¹. Sendo analisadas no espectrofotômetro da marca NOVA Instrument, modelo 1600UV, que fica localizado no Laboratório de ensino do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. Um gráfico de absorvância *versus* concentração foi construído, obtendo-se uma equação que relaciona as duas grandezas.

4.7 Cinética de Adsorção

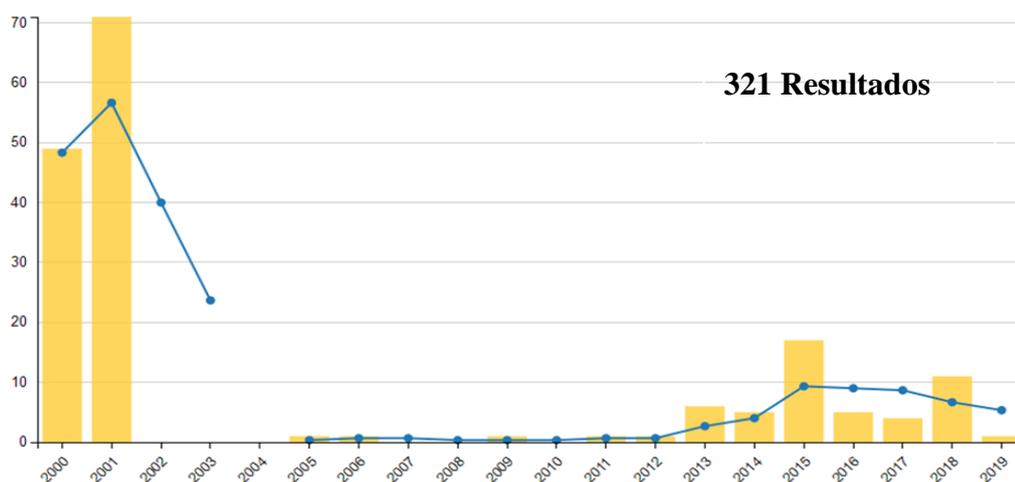
O estudo cinético foi realizado com o intuito de verificar a velocidade de remoção do fenol, em solução com concentração 100 ppm, além de demonstrar qual o mecanismo característico que a adsorção segue, pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem. O estudo adsorptivo foi realizado em um sistema em batelada, com temperatura de 30 ± 2 °C. Para cada análise, foram pesados cerca de 0,2 g de carvão e separados 100 mL de solução, colocados em contato em um erlenmeyer. Foi realizado um total de 15 amostras para posterior análise. Após a separação das massas e soluções, todas foram colocadas quase que simultaneamente em um Shaker da marca Solab, onde foram submetidas à agitação de 120 rpm por intervalos de tempo determinado totalizando no máximo 3h. Ao final, obtiveram-se 15 pontos que foram analisados e plotados graficamente, representando a cinética de adsorção do fenol com o carvão de baru. O estudo cinético também foi realizado para o carvão vegetal de dendê (uso comercial) a fim de se obter um comparativo quanto à capacidade de adsorção do produto obtido. Decorrido o tempo de análise, alíquotas foram retiradas nos tempos específicos, a fim da determinação da concentração da solução por espectrofotometria. Nesta etapa, utilizou-se o aparelho Espectrofotômetro da marca NOVA Instruments, modelo 1600UV, sendo a amostra lida no comprimento de onda 270nm. Por meio de uma curva de calibração, cada leitura foi convertida em concentração por ppm para conhecimento da concentração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Prospecção Tecnológica

A pesquisa de prospecção tecnológica sobre o Baru, onde esse mesmo nome e seu nome científico foram empregados como termos de busca, resultaram no retorno de 321 e 6 documentos respectivamente. Os resultados que fornecem informações relacionadas aos maiores depositantes, às áreas técnicas de desenvolvimento de produtos, a evolução temporal de tecnologias relacionadas ao tema, seguem todos na forma de gráficos, representados nas Figuras 17, 18 e 19.

Figura 17 – Depósito de Patentes ao longo do tempo.



Fonte: Autora, 2019.

No gráfico é possível observar que existe uma concentração de depósitos de patentes em dois momentos, um em 2001 onde provavelmente as sementes de baru foram identificadas como nicho de mercado no segmento alimentício e outro em 2015 quando o mercado nutracêutico começa a ganhar força e o beneficiamento da castanha de baru começa a ser realizado dando surgimento a alguns produtos.

No que diz respeito aos maiores depositantes de patentes (Figura 18) com o tema relacionado, as empresas farmacêuticas americanas são as maiores detentoras. Aparece ainda a Universidade Federal de Goiás como depositante forte. Esses resultados se devem ao fato de que o Baru apresenta grande potencial medicinal e por estar geograficamente em abundância no centro-oeste brasileiro

Figura 18- Principais depositantes de patentes.

AKZO NOBEL NV · ARCHER DANIELS MIDLAND CO · ASTRA AB
 ASTRA PHARMA PROD · ASTRAZENECA AB
 AVENTIS PHARMA SA · BARE LEON · BASF AG
 BAYER AG · BOEHRINGER INGELHEIM KG
 BOEHRINGER INGELHEIM PHARMA · BRITISH PETROLEUM CO
 CHEMIEFASER LENZING AG · CIBA SC HOLDING AG · CYTEC TECH CORP · DEGUSSA
 EMBRAPA/PESQUISA AGROPECUARIA · GALLAT PIERRE · GENENTECH INC · HOECHST AG
 HOECHST MARION ROUSSEL DE GMBH
 HOECHST MARION ROUSSEL INC
 HOFFMANN LA ROCHE
 INST CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ BLACHOWNIA
 JANSSEN PHARMACEUTICA NV · JOHNSON MATTHEY PLC · LERG SPOLKA AKCYJNA
 LERG SPÓŁKA AKCYJNA · LILLY CO ELI · MEIJI SEIKA KAISHA
 MERCK PATENT GMBH · MITSUI CHEMICALS INC
 NOVARTIS AG · PFIZER · POLITECHNIKA LODZKA
 POLITECHNIKA WARSZAWSKA · PORR ALLG BAUGES · QIU ZEYOU
 RHONE POULENC AGRICULTURE · RHONE POULENC CHIMIE
 SANKYO CO · SANOFI SYNTHELABO · SCHERING AG
 SMITHKLINE BEECHAM CORP
 SMITHKLINE BEECHAM LAB · TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD
 UNIV FED DE GOIAS · UNIV ŚLĄSKI W KATOWICACH
 WOJSKOWY INST TECHNIKI INŻYNIERYJNEJ IM PROF JOZEFA KOSACKIEGO

Fonte: Autora, 2019.

Em relação às áreas técnicas as quais as patentes pertencem, conforme pode ser visto na Figura 19 é possível verificar que esta matéria prima ainda é pouco explorada e os depósitos de patentes realizados até o momento compreendem poucas áreas técnicas, sendo elas, o setor de alimentos, fármacos e máquinas. Isto deixa claro, analisando conjuntamente ao número de patentes, que existe ainda muito a ser desenvolvido a partir deste produto.

Figura 19 - Principais áreas tecnológicas das patentes existentes.



Fonte: Autora, 2019.

5.2 Teor de Umidade

Um alto teor de umidade na biomassa interfere no processo de pirólise, pois quanto maior a quantidade de água presente, maior a quantidade de energia utilizada para retirada da mesma, maior predisposição a oxidação do material e maior o intervalo de tempo necessário para finalização do processo. Seye et al. (2008) mostra que um teor de umidade em até 14% gera nenhuma ou pouca dificuldade no processo de combustão. Levando este fato em conta, a biomassa estudada está dentro do limite para ser empregada no processo de pirólise, como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor de umidade para biomassa, *biochar* e carvão ativado do Baru

	Endocarpo Baru	Biochar baru	Carvão Ativado Baru
Umidade (%)	9,94 ± 0,45	2,02 ± 0,35	1,64 ± 0,32

Fonte: Autora, 2019.

Quanto ao biochar e o carvão ativado, apresentam menor teor de umidade e consequentemente possuem um poder calorífico maior em relação à biomassa. Isso ocorre, porque durante a degradação térmica há uma transformação dos compostos menos energéticos em cadeias aromáticas que armazenam maior quantidade de energia (SOARES et al., 2015).

5.3 Obtenção Carvão da Pirólise a vácuo

A maior parte das reações de degradação dos lignocelulósicos tem início entre 270-280 °C (região de reações exotérmicas). Acima dessa temperatura os produtos de degradação podem ser divididos de acordo com suas volatilidades.

A conversão da biomassa foi realizada na ausência de oxigênio, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até estabilização da temperatura, 500°C. O tempo de residência do material no reator foi de 1h. Deste processo normalmente obtêm-se 4 frações: o carvão, os líquidos de baixa volatilidade (alcatrão) e os líquidos voláteis (ácidos e álcoois de baixa massa molar) que em conjunto compreendem o bio-óleo, além dos gases.

Normalmente o rendimento do carvão está em torno dos 25 a 35% da massa inicial, esta porcentagem irá depender das características da biomassa seca, pois estão diretamente relacionados ao teor lignocelulósico envolvido. Na temperatura escolhida de 500 °C o processo é considerado exotérmico e auto-sustentável, verificando-se a formação efetiva do carvão vegetal com um rendimento médio de 25,63%. O rendimento médio das três

conversões dos produtos obtidos a partir de 400g de massa inicial está descrito na Tabela 6. A terceira conversão foi realizada, em um sistema diferente das duas primeiras, causando assim uma variação bem maior no rendimento dos produtos obtidos.

Tabela 6 – Dados percentuais dos produtos obtidos da pirólise.

Conversões	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
1	26,63	53,25	20,12
2	19,53	57,63	22,84
3	30,73	58,53	10,74
Média	25,63	56,47	17,90
Desvio Padrão	4,63	3,00	5,18

Fonte: Autora, 2019.

A determinação da fração dos gases foi obtida pela diferença entre os 100% e a soma da porcentagem de carvão e bio-óleo obtidos. Nota-se que dentre os três produtos obtidos, o processo e as condições favoreceram a formação da fração líquida, o que também se apresenta como resultado atraente, tendo em vista seu valor econômico associado. Como estudos posteriores pretende-se avaliar a composição e aplicação do bio-óleo obtido, bem como metodologias que proporcionem um melhor rendimento para fração sólida.

5.4 Caracterizações da Biomassa *in natura* e carbonizada

5.4.1 Análise Elementar

Esta análise representa a porcentagem de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes na amostra. Este procedimento está diretamente ligado ao poder calorífico de modo que quanto maior a proporção de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono, menor o poder calorífico, pois a energia nas ligações entre carbono-carbono são maiores que as entre carbono e hidrogênio e carbono e oxigênio. O teor de oxigênio foi obtido pela diferença entre os 100% e a soma de C+N+H. Para o endocarpo de Baru, *biochar* e carvão ativado obtiveram-se os valores representados na Tabela 6.

Tabela 7 – Análise Elementar para biomassa, *biochar* e carvão ativado do Baru.

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
Endocarpo Baru	46,59	6,606	0,254	46,55	1,70	0,75
Biochar Baru	81,38	3,402	0,619	14,599	0,50	0,14
Carvão ativado Baru	76,92	2,102	0,752	20,226	0,33	0,20

Fonte: Autora, 2019.

A biomassa apresentou alto teor de oxigênio o que pode indicar a presença de água em sua composição, na forma de polímeros que a compõe, como celulose, hemicelulose e lignina. Durante o tratamento térmico, estas biomassas podem ser convertidas a compostos oxigenados que poderão ser encontrados na fração líquida dos produtos da pirólise.

O elemento com maior expressão em todos os materiais é o carbono, como seria de se esperar em materiais carbonáceos. Em comparação à biomassa de origem o teor de carbono após a degradação térmica dobrou, bem como os teores de hidrogênio e oxigênio reduziram, indicando, portanto que provavelmente os grupos funcionais oxigenados foram deteriorados.

Realizando uma analogia entre o *biochar* e o carvão ativado, o mesmo não deveria ter reduzido tanto seu nível de carbono como aconteceu, possivelmente o fato está associado à utilização de um sistema a vácuo na metodologia empregada para ativação química. Outra explicação para redução do Carbono e aumento no teor de oxigênio está associada à utilização do Carbonato de potássio como ativador químico, que usualmente termina por gerar como produto secundário CO₂.

A razão H/C reflete o grau de grafítização do carvão, enquanto que o valor de O/C representa o conteúdo de grupos funcionais polares ainda presentes na amostra. A biomassa e o *biochar* apresentam uma razão H/C mais alta por possuírem uma estrutura mais saturada (menos condensada) que o carvão ativado. Com o decorrer do processo de carbonização esta razão reduz devido à liberação de voláteis, hidrogênio e outros elementos presentes, que aliados ao aumento no teor de carbono promovem a condensação da estrutura e terminam por aumentar a insaturação da mesma.

A elevação observada na razão O /C para o carvão ativado, está provavelmente associada aos processos de ativação química e ao de lavagem, que podem ter proporcionado um aumento na presença de grupos oxigenados na estrutura.

5.4.2 Análise Termogravimétrica

Esta análise permite acompanhar a tendência da biomassa quando aquecida, indicando o início e o fim da degradação térmica, além de fornecer informações importantes para a realização da pirólise, como a temperatura ideal para o processo, bem como os picos e/ou faixas de ocorrência das reações. O comportamento de perda de massa foi constatado através da análise termogravimétrica (TGA), e as transformações de fase através da análise térmica diferencial (DTG), ou seja, um aperfeiçoamento na resolução da curva de TGA, indicando através de picos onde se tem maior perda de massa. Ambas as curvas estão em função da temperatura.

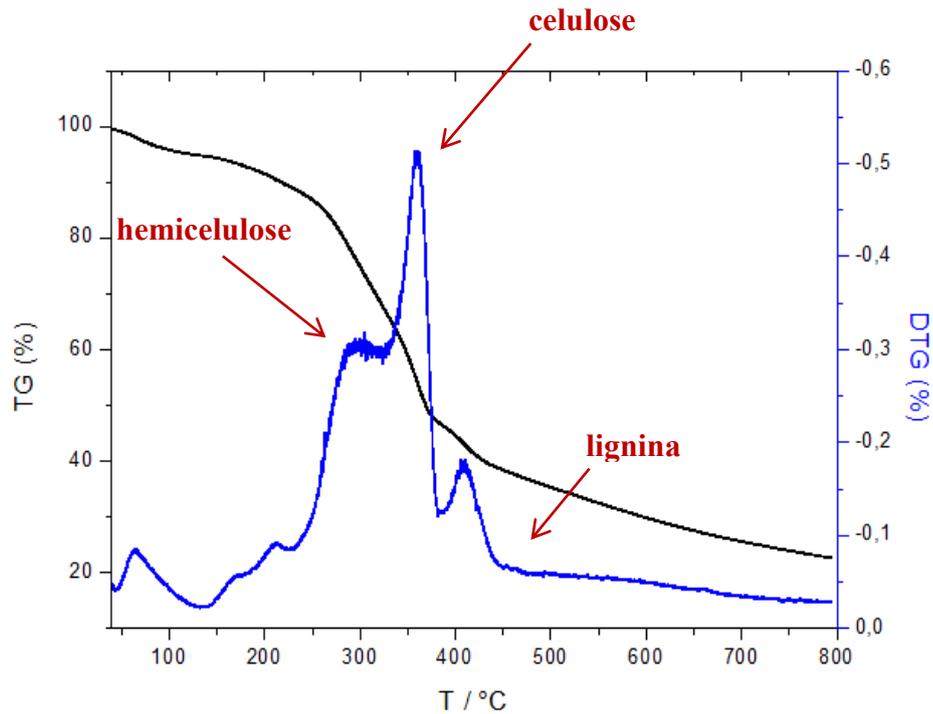
A primeira etapa do gráfico, a temperaturas mais baixas, até os 200 °C pode ser atribuída à perda de água adsorvida, notando-se uma perda de quase 25% de massa, enquanto o segundo momento, a temperaturas mais altas, podem ser relacionadas ao início da degradação da biomassa, cujos componentes principais são a hemicelulose, celulose e lignina.

Para melhor compreender o comportamento da biomassa é de fundamental importância o conhecimento do comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos desta, durante o processo de termoconversão. Raad (2006) estudou a degradação térmica de amostras comerciais da celulose, de hemicelulose e de lignina usando as técnicas de termogravimetria (TG) entre 25 e 600 °C. Os resultados indicaram que a decomposição dessas amostras ocorre em diferentes faixas de temperatura: a hemicelulose entre 200°C e 300°C, a celulose entre 240°C e 350°C e a lignina entre 350°C e 500°C.

Com relação aos principais componentes da biomassa, pode-se observar na Figura 20 que a primeira zona correspondente a conversão da hemicelulose ocorre entre 200°C a 350 °C, celulose corresponde a segunda zona (330°C a 370°C) e a lignina compreendida entre 370°C e 800°C, se decompondo numa faixa mais larga de temperatura, representando assim a maior presença da mesma na composição da biomassa.

Desta maneira, o resultado indica que a maioria dos produtos voláteis oriundos da pirólise desvolatilizaram em temperaturas inferiores aos 500 °C, sendo esta considerada a temperatura ótima para pirólise. A figura 20 representa as curvas TG /DTG do endocarpo do Baru.

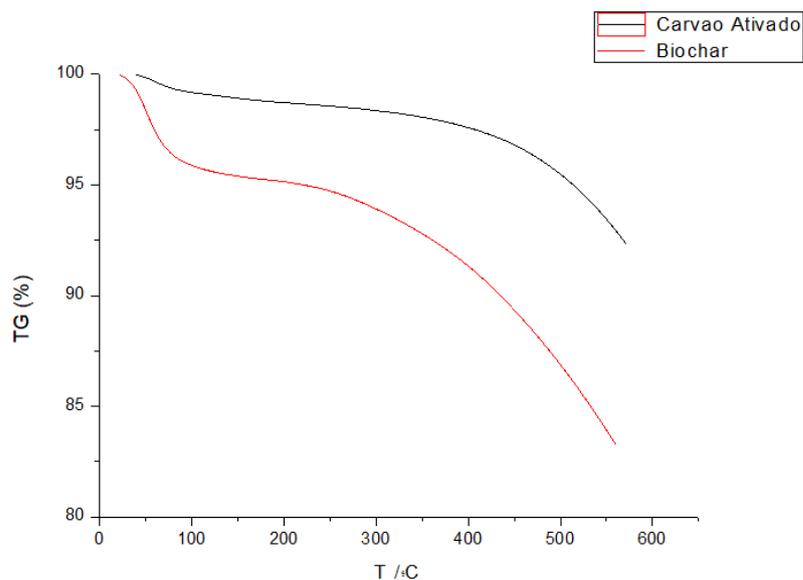
Figura 20 - TG/DTG do endocarpo do Baru.



Fonte: Autora, 2019.

Para o *biochar* e o carvão ativado, pela análise térmica, pode-se observar na Figura 21, que o primeiro declive de massa, próximo a 100°C é decorrente da perda de umidade remanescente ao processo de pirólise. A decomposição do *biochar* ocorre próximo de 300 °C, enquanto para o carvão ativado o pico encontra-se em torno dos 400°C, esta composição residual provavelmente está relacionada à formação de óxido de potássio (K_2O), que pode ter sido formado durante o processo de aquecimento e ativação química. No geral, nota-se uma variação quase que insignificante quanto a sua perda de massa, confirmando assim a eficiência no processo quanto à degradação dos seus componentes: hemicelulose, celulose e lignina.

Figura 21 - Curva TG para *biochar* e carvão ativado.

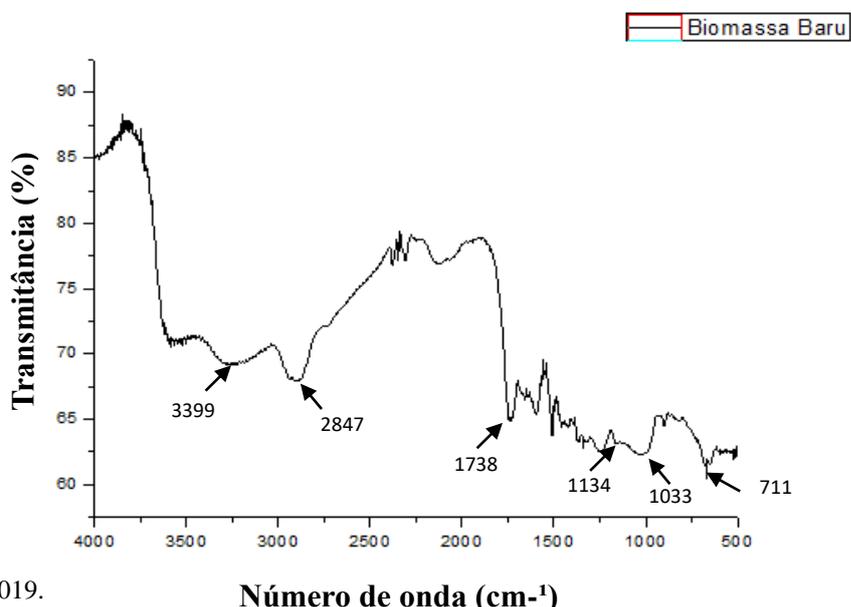


Fonte: Autora, 2019.

5.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Esta análise promove a dedução de grupos funcionais no material precursor, através das bandas de absorção que se associam a vários tipos de vibrações encontradas em grupos atômicos e estruturais. Desta forma, a técnica foi empregada com o intuito da determinação qualitativa dos componentes presentes nas amostras sólidas, mais precisamente, um estudo comparativo quanto às mudanças estruturais entre a biomassa, o *biochar* e o carvão ativado. O espectro da biomassa do Barú está apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Espectroscopia na Região do Infravermelho da Biomassa do Barú.



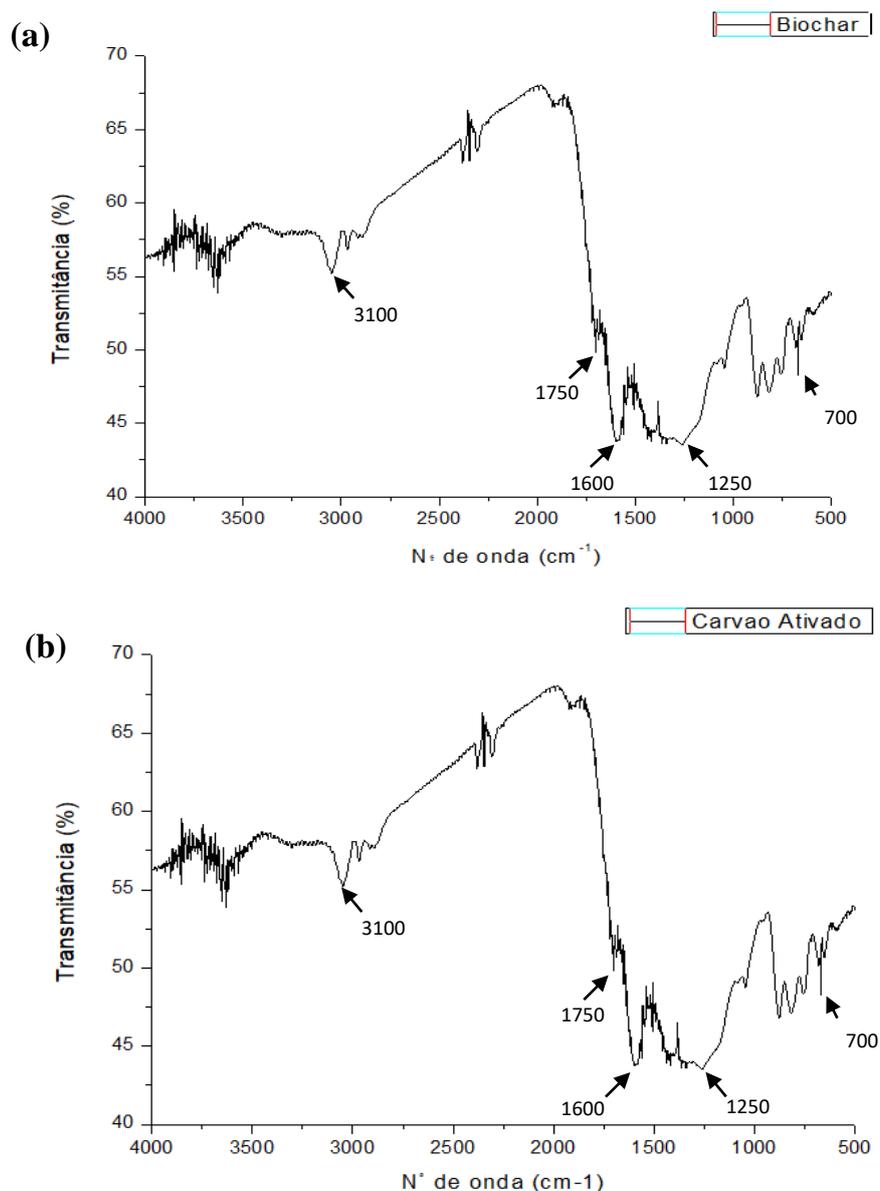
Fonte: Autora, 2019.

Analisando o espectro observam-se bandas que iniciam entre 3200 – 3600 cm^{-1} , atribuídas à vibração do estiramento da hidroxila (OH) proveniente da água absorvida na superfície do material e do grupo N-H, pois de acordo com Barbosa (2007), bandas de adsorção de álcoois e fenóis são sempre largas. A presença de bandas de estiramento de C-O em torno de 1300 – 1000 cm^{-1} confirma a presença do grupo funcional dos álcoois. Os picos de 3399 (atribuídos à vibração de OH), 1134 e 1033 (atribuídos à vibração de estiramento de C-O) observados no espectro mostram a presença desses grupos no material. Além da banda OH na faixa 3200 – 3600 cm^{-1} , ácidos carboxílicos também apresentam vibração de estiramento de C=O em torno de 1850 – 1610 cm^{-1} . O pico de 1738 observado confirma a presença do grupo funcional no material precursor (SAIN; PANTHAPULAKKAL, 2006).

Conforme Barbosa (2013), bandas finas na região de 2800 – 3300 cm^{-1} correspondem a estiramento de ligações C-H. Sendo que, quando se apresentam em torno de 3000 – 2850 cm^{-1} são associadas a estiramento de ligações C-H de alcanos, assim o pico de 2847 é um indicador da presença de alcanos na biomassa. Analogamente, a absorção característica de compostos aromáticos são indicadas por picos entre 900 e 650 cm^{-1} . Bandas fortes podem ser observadas no espectro e indicam a presença da vibração angular fora do plano de CH de aromáticos, sendo o pico de 711 cm^{-1} atribuído ao estiramento de compostos aromáticos.

Os espectros respectivos ao *biochar* e ao carvão ativado estão representados nas Figuras 23 (a) e 23 (b) onde foi observado o mesmo espectro entre eles, confirmando que todas as modificações em sua estrutura química (degradação ou formação de grupos funcionais específicos) ocorreram no processo de pirólise e não no de ativação química, o que é confirmado ao realizar um comparativo entre o espectro da biomassa e dos produtos carbonizados, na qual nota-se uma variação nos grupos funcionais, relacionado à degradação da hemicelulose, celulose e lignina.

Figura 23 - Espectroscopia na Região do Infravermelho do (a) *biochar* e (b) carvão ativado.



Fonte: Autora, 2019.

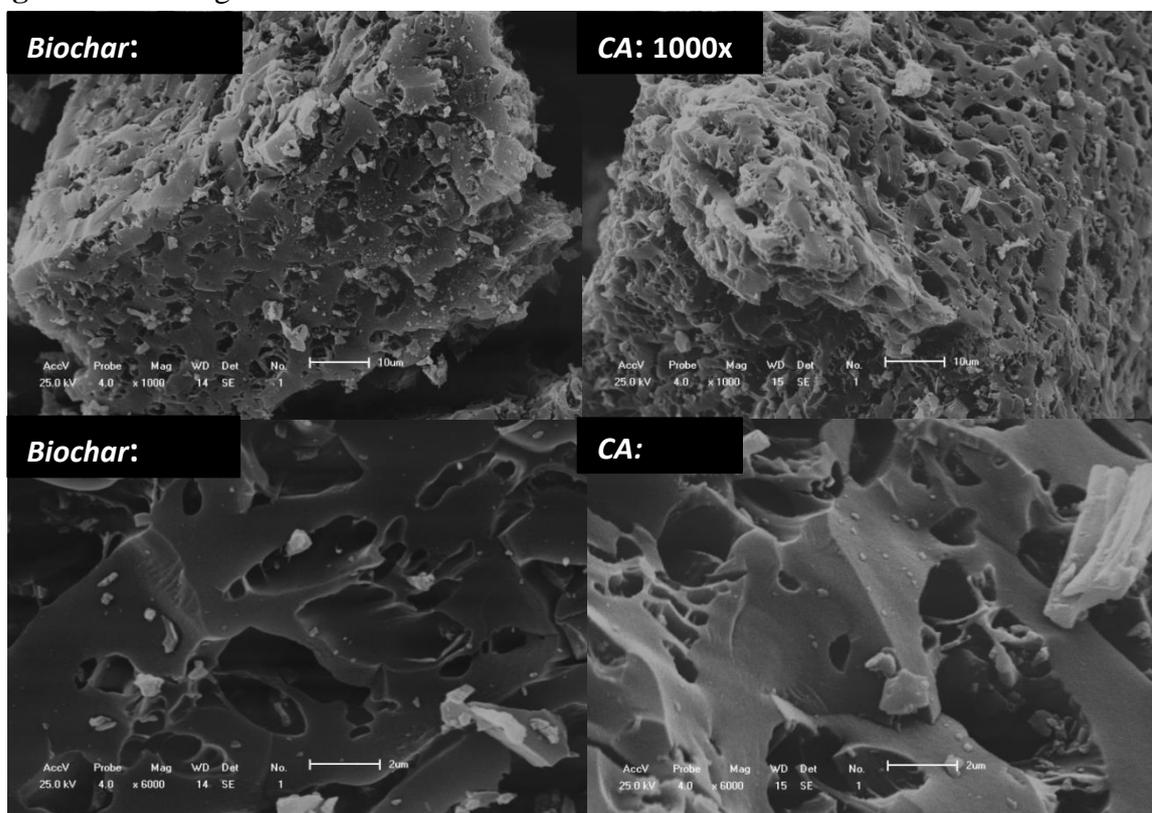
No espectro observam-se bandas que iniciam entre 3200 – 3600 cm^{-1} , atribuídas à vibração do estiramento da hidroxila (OH) representada pelo pico em 3100 que podem pertencer a grupos oxigenados não degradados durante a pirólise. No processo de carbonização tem-se o aumento de estruturas aromáticas devido a polimerização que ocorre, o que pode ser confirmado pelos picos em 1750, 1600, 1250 e 700 cm^{-1} que são característicos de ligações C = C, C = O e C-O.

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com a análise de Microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a estrutura dos grãos do carvão *in natura* e do carvão ativado. O tratamento térmico muitas vezes promove a abertura de alguns poros, mas não de maneira eficiente. Para aumentar o polimento na superfície dos grãos, utiliza-se como meio a ativação química, com impregnação de agentes ativantes que promovem a desobstrução e criação de poros mais definidos.

Com o aquecimento do material celulósico acima dos 500°C, a perda de massa ocorre devido à termodecomposição da celulose e hemicelulose e como resultado destas reações, os carvões apresentam grande cisalhamento da estrutura. As micrografias permitem evidenciar a mudança morfológica da superfície dos carvões ativados, quando comparadas as micrografias do carvão *in natura*, sendo possível comprovar a eficiência do agente de ativação na formação de poros. É também possível sugerir que as mudanças morfológicas estão associadas às reações químicas que ocorrem entre o material precursor e o agente de ativação K_2CO_3 em função dos orgânicos voláteis e gases leves que são liberados durante o processo de ativação e pirólise, que eram responsáveis em obstruir poros. O comparativo entre as estruturas pode ser visualizado na Figura 24.

Figura 24: Micrografias do carvão *in natura* e do carvão ativado.



Fonte: Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, 2019.

5.5 Cinética de Adsorção

Para tornar possível o tratamento dos dados obtidos no ensaio de adsorção, foi necessária anteriormente a construção de uma curva de calibração a fim de se obter uma relação entre as absorbâncias e as concentrações das soluções de fenol (Tabela 8), utilizando o comprimento de onda de 270nm. A equação da reta referente a esta relação foi obtida através de um ajuste linear dos dados obtidos experimentalmente, como pode ser visto na Equação 11.

$$ABS = 79,675x - 0,8543 \quad (\text{Eq. 11})$$

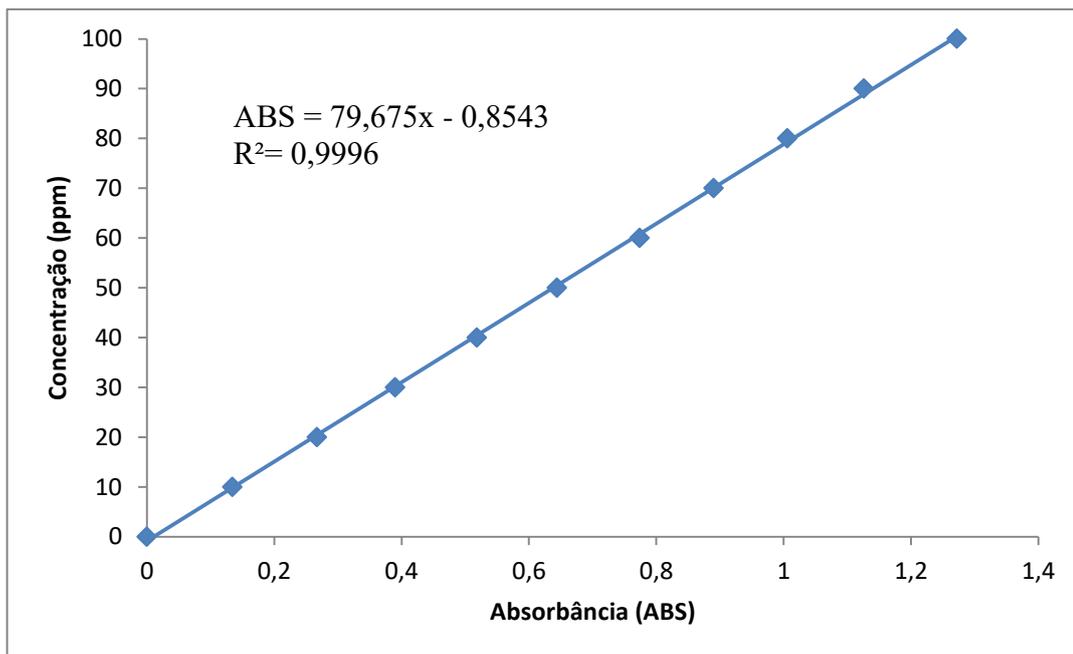
Onde ABS corresponde a absorbância e x a concentração a ser obtida. A Tabela 8 demonstra os valores experimentais obtidos para construção da curva de calibração e a Figura 25 demonstra a curva construída para o fenol. O R^2 foi de 0,9996, uma vez que representa o quanto o modelo foi capaz de explicar os dados coletados, representou um ótimo ajuste.

Tabela 8 – Valores experimentais referentes à absorbância.

Concentração (ppm)	Absorbância (270nm)
0	0
10	0,134
20	0,267
30	0,39
40	0,518
50	0,644
60	0,774
70	0,89
80	1,006
90	1,126
100	1,272

Fonte: Autora, 2019.

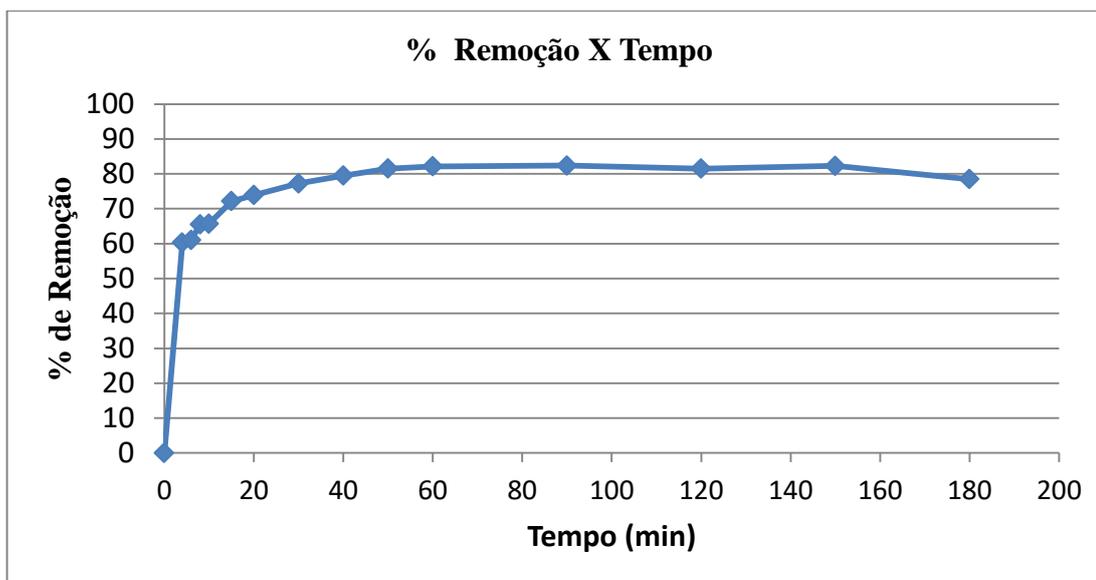
Figura 25 – Curva de Calibração para o fenol



Fonte: Autora, 2019.

O estudo sobre a influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato foi realizado visando o conhecimento do tempo “ótimo” de agitação para a solução de fenol com o carvão vegetal de Barú. A Figura 26 representa a remoção percentual da solução quando em contato com o adsorvente.

Figura 26 – Porcentagem de remoção do fenol em função do tempo para o carvão vegetal de Barú.



Fonte: Autora, 2019.

Através da representação gráfica é possível perceber claramente que durante os 5 primeiros minutos de ensaio, já houve uma adsorção de 60% do material, indicando uma alta eficiência em curto espaço de tempo. Verifica-se ainda que em torno dos 60 minutos de contato, quando a porcentagem de remoção atinge os 82%, o carvão provavelmente começa a atingir o equilíbrio de adsorção, ou seja, seus sítios ativos encontram-se em maioria preenchidos, dificultando a adsorção do restante do adsorbato.

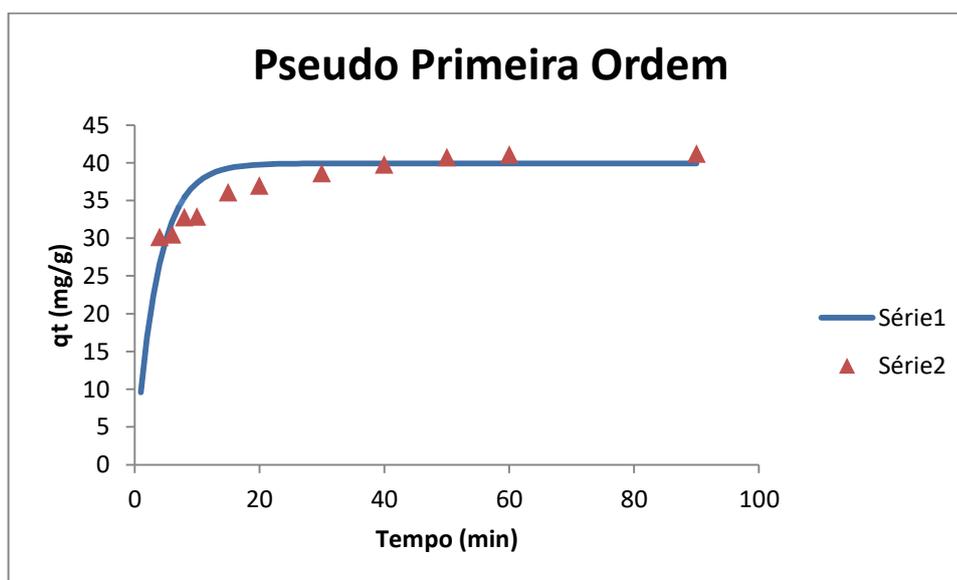
Com a finalidade de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção, os dados experimentais foram aplicados a dois modelos matemáticos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A validação quantitativa requer que os coeficientes de correlação sejam comparados de maneira a identificar o que melhor se aplica. Os resultados para estes modelos foram ajustados e estão apresentados na Tabela 9 e os ajustes do modelo são representados nas Figuras 27 e 28.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos de adsorção do fenol no biocarvão ativado de Baru.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
0,2745	38,9174	0,8281	0,0122	41,5071	0,9645

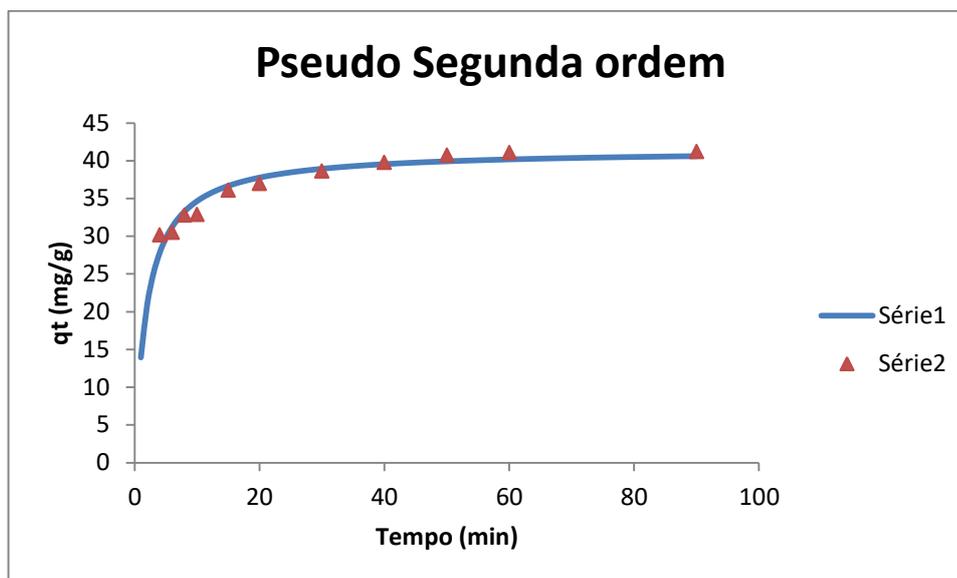
Fonte: Autora, 2019.

Figura 27 – Ajuste do modelo de Pseudo-primeira ordem para a cinética de adsorção.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 28 – Ajuste do modelo de Pseudo-segunda ordem para a cinética de adsorção.



Fonte: Autora, 2019.

Os coeficientes de correlação para a cinética de primeira e segunda ordem foram comparados, a fim de conhecer o que melhor se ajusta, identificando que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve melhor os dados experimentais com um R^2 de 0,9645. Este resultado sugere que o fenômeno da quimissorção é predominante na interação entre o fenol e o carvão, além de predizer que a adsorção é proporcional aos sítios ocupados na adsorção, onde a taxa de adsorção será proporcional aos sítios livres no adsorvente (DAMASIO, 2015).

Na literatura, Muitos são os trabalhos publicados no sentido de se estudar o mecanismo de adsorção de vários compostos fenólicos na intenção de se entender o comportamento na adsorção de cada espécie perante a estrutura porosa dos carvões. Nestas pesquisas é comum encontrar como proposta a utilização de resíduos para obtenção do carvão e posteriormente analisar sua eficiência no processo de adsorção. Shneider (2008) propôs o uso do endocarpo do coco como biomassa de partida, chegando a alcançar no processo 90% de êxito para massa de carvão inicial acima de 0,4g. Como análise comparativa, testou o uso de 0,3g de carvão ativado comercial encontrando como porcentagem removida desses fenóis um teor de 80%. Em 2008, Hameed et al. Verificou que para soluções aquosas com concentração de 25-200 mg/L de fenol, na adsorção por CA, tendo como biomassa de partida serragem, era necessário um tempo de contato de até 4 horas para se alcançar o equilíbrio.

Considerando os valores numéricos apresentados pelos autores para adsorção do fenol da amostra, o carvão vegetal ativo preparado a partir do endocarpo do Baru, apresenta boa capacidade de remoção, tendo em vista que o mesmo alcançou a marca dos 82%.

6 CONCLUSÃO

Realizando uma caracterização detalhada da biomassa, notou-se um alto teor de oxigênio o que pode indicar a presença de água em sua composição, totalizando assim um teor de umidade que atinge em média os 9,94%. Após tratamento térmico, observou-se uma redução de 80% da água anteriormente existente, alcançando assim o objetivo desejado. Para obtenção do carvão vegetal empregou-se o processo de pirólise a vácuo, que teve sua temperatura determinada após caracterização termogravimétrica da biomassa em estudo, que apresentou como temperatura ideal, aproximadamente 500°C. Nesta temperatura os rendimentos médios para o carvão, bio-óleo e gases foram de respectivamente 25, 63%, 56,47% e 17,90%.

Nota-se que dentre os três produtos obtidos, o processo e as condições favoreceram a formação da fração líquida, o que também se apresenta como resultado atraente, tendo em vista seu valor econômico associado. Como estudos posteriores pretende-se avaliar a composição e aplicação do bio-óleo obtido, bem como metodologias que proporcionem um melhor rendimento para fração sólida.

O processo de ativação química com o uso de carbonato de potássio para o carvão produzido melhorou suas qualidades, bem como agregou valor a este resíduo vegetal, que pode vir a ser utilizado como possível adsorvente.

Os ensaios de caracterização da matéria produzida, como por exemplo, o emprego da técnica de FTIR, TG e MEV permitiram visualizar a degradação dos principais grupos funcionais anteriormente presentes na biomassa, bem como o aumento da porosidade em sua área superficial.

Os ensaios de adsorção foram realizados com uma massa de adsorvente de 0,2g, obtendo uma remoção de até 82% num tempo de residência de até 180min. Avaliando os dados cinéticos, assume-se que a etapa determinante da cinética do processo depende de interações físico-químicas entre a superfície do adsorvente e o fenol. Desta maneira, os resultados indicam que o adsorvente estudado, possui um grande potencial para remoção de fenol em águas contaminadas, assim como demais contaminantes que possuam as características do mesmo.

7 REFERÊNCIAS

AGUIAR, Ludmila. et al. Cerrado Terra incógnita do século 21. **Revista Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 55, n. 330, 2015.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 14-24, 2005.

AIRES, R. D. et al. **Pirólise**. In: III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, 2003.

ALVES, A.M. MENDONÇA, A. L. CALIARI, M. SANTIAGO, R. A. C. Avaliação química e física de componentes do baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, GO, v. 40, n. 3, p. 266-273, 2010. ISSN 1983-4063.

AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: **Biochar for environmental management Science and technology**. London: Earthscan, p.34-51, 2009.

ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The art, Science and technology of charcoal production. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, p. 1619- 1640, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16508: Carvão mineral – Método de ensaio para determinação do teor de umidade**. Rio de Janeiro, 2017.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3175-11-Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**, ASTM International. West Conshohocken, PA, 2011.

BAGGIO, A. R. A. I. **Proposta para remoção de fenóis e aplicação de análises quimiométricas no estudo de subproduto líquido de indústria petroquímica**. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2007.

BAHNG, M.; CALVIN, M.; ROBICHAUD, D.; NIMLOS, M.R. Current Technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. **Analytica Chemistry Acta**, v.651, p. 117-138, 2009.

BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated Carbon Adsorption**. Philadelphia: CRC Press, 2005.

BARBIERI, E. Biodiversidade: a variedade de vida no planeta Terra. In: Instituto de Pesca, **Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios**, Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. 2010. 16p.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV. 189 p. 2007.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; DEBICKA, M.; VOELKEL, A. Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples. **Journal of Chromatography A**, v.1052, n. 1-2, p. 233- 236, 2004.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Amazônia**. Portal Eletrônico. Brasília: disponível em: < <http://www.mma.gov.br/biomas/amaz%C3%B4nia>>. Acesso em 07 Jan. 2019.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Caatinga**. Portal Eletrônico, 2016. Brasília: disponível em: < <http://www.mma.gov.br/biomas/caatinga> >. Acesso em 07 Jan. 2019.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Pampa**. Portal Eletrônico, 2014. Brasília: disponível em: < <http://www.mma.gov.br/biomas/pampa.html>>. Acesso em 07 Jan. 2019.

BREWER, Catherine Elizabeth. **Biochar characterization and engineering**. 2012. 197 p. Tese (Doctor of Philosophy), Iowa State University Capstones, Ames, Iowa, 2012.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass: A Handbook**. 3th ed, Newbury: CPL Press, 2005. 188f.

BRITO, J. O. Reflexões sobre qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico. **Rev. Circular Técnica**, Piracicaba: IPEF, n. 181, 1993.

BRITO, M. A. **Fitossociologia e ecologia de população de *Dipteryx alata* Vog. (baru) em área de transição cerrado denso/mata estacional, Pirenópolis, Goiás**. 2004. 132 f. Tese (Doutorado em Ecologia) - Instituto de Ciências Biológicas. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2004.

BUFALINO, L. et al. Caracterização química e energética para aproveitamento da madeira de costaneira e desbaste de cedro australiano. **Pesq. Flor. Bras.**, v. 32, n. 70, p. 129, 2012.

BUSCA, G., BERARDINELLI, S., RESINI, C., ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent development. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, p. 265-288, 2008.

CARNEIRO, F. M.; JOSÉ, M.; ALBERNAZ, L. C.; DARC, J.; COSTA, P. Tendências Dos Estudos Com Plantas Mediciniais No Brasil. **Rev. Sapiência: Sociedade, saberes e práticas Educacionais**. Iporá, GO, v. 3, n. 2, p. 44–75, 2014.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. e. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2010. 56 p. (Série Manual Tecnológico).

CELI, R. **Mata Atlântica: características, clima, fauna e flora!** Disponível em: <<https://www.stoodi.com.br/blog/2018/10/31/mata-atlantica/>> . Acesso em: 07 Jan. 2019.

CEMIG. **Guia Ilustrado de Plantas do Cerrado de Minas Gerais**. 1 ed. Minas Gerais: Nobel, 2001.

CHAIRAT, M., RATTANAPHANI, S., BREMNER, J. B., RATTANAPHANI, V. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. **Dyes and Pigments**, v. 76 p. 435 - 439, 2008.

CRISTINA, S. **Biomás**. Blog Sala Geo. 2013. Disponível em: <<https://salacristinageo.blogspot.com/2013/04/ecossistemas-brasileiros-e-impactos.html>>. Acesso em: 08 jan. 2019.

DA CRUZ, K.S.; DA SILVA, M.A.; DE FREITAS, O.; NEVES, V.A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, UK, v. 91, n. 11, p. 2006-2012, 2011.

DALAI, A.K.; MAJUMDAR, A.; CHOWDHURY, A.; TOLLEFSON, E.L. DALAI, Ajay K. et al. The effects of pressure and temperature on the catalytic oxidation of hydrogen sulfide in natural gas and regeneration of the catalyst to recover the sulfur produced. **The Canadian journal of chemical engineering**, v. 71, n. 1, p. 75-82, 1993.

DAMASIO, F. Q. **Remoção de diclofenaco do meio aquoso utilizando sementes de Moringa Oléifera**. 2015. 91f. Dissertação (Mestrado em Química – PPQ) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2015.

DE ASSIS, M. R. et al. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 291, 2012. ISSN 1983-2605.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DE OLIVEIRA, A. G. S.; FERNANDES, D. C.; ALVES, A. M.; FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2319- 2325, 2011.

DE SANEAMENTO BÁSICO, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. In: Ficha de informação de produto químico. São Paulo: CETESB, 2010.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2005.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: **Biochar for environmental management Science and technology**. London: Earthscan, p. 13-29, 2009.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F.; Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica, **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 828-835, 2015.

EMBRAPA. **Agência de Informação Embrapa**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/biodiversidade.html>>. Acesso em: 08 jan. 2019.

FERNANDES, D. C.; FREITAS, J. B.; CZEDER, L. P.; NAVES, M. M. V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 90, n. 10, p. 1650-1655, 2010.

FERREIRA, N. C. A sustentabilidade do Cerrado Brasileiro no Século XXI. **Revista UFG**, Goiânia, ano XII, n. 9, dez. 2010. (Dossiê Cerrado).

FERREIRA, V. F.; DA SILVA, F. de C; FERREIRA, P. G.; Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina, **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1514-1519, 2013.

FERRO, A. F. P.; BONACELLI, M. B. M.; ASSAD, A. L. D. Oportunidades tecnológicas e estratégias concorrenciais de gestão ambiental: o uso sustentável da biodiversidade brasileira. **Rev. Gestão & Produção**, v. 13, n. 3, p. 489–501, 2006.

FORZZA, R. C. et al. Lista de Espécies da Flora do Brasil. **Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some cerrado plant oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 87, n. 3, p. 645-648, 2007.

GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**, p. 11-19, 2010.

GERÇEL, Ö.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; GERÇEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n.11, p. 4843- 4852, 2007.

GREENHALF, C.E.; NOWAKOWSKI, D.J.; BRIDGWATER, A.V.; TITLOYE, J.; RICHE, A.; SHIELD, I. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. **Industrial Crop and Products**, v.36, n.1, p.449-459, 2012.

GUIMARÃES, R. C. A.; VIANNA, A.C.; MACHADO, A. A.; FAVARO, S. P. Caracterização química da farinha desengordurada e obtenção do concentrado proteico de amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.). In: IX Simpósio Nacional de Cerrados e II Simpósio Internacional de Savanas Tropicais, 2008, Brasília. **Anais do IX Simpósio Nacional de Cerrados e II Simpósio Internacional de Savanas Tropicais**, 2008.

GUPTA, S. BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials; a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

HAMEED, B.H., RAHMAN, A.A., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, **Journal of Hazardous Materials**, Vol.160, 2008, p. 576–581.

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, p. 180-184, 2016.

HO, Y. S.; Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.

IGNAT, I.; VOLF, T.; POPA, V.I. A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, **Food Chemistry**, London, v.126, n.4, p.1821-1835, 2011.

JOLY, C. A.; VERDADE, M.; BERLINCK R. G. S. Diagnóstico da pesquisa em biodiversidade no Brasil. **Revista USP**, São Paulo, SP, v. 89, p. 114-133, 2011.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, B. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Energy e Fuel**, v.85, n. 10-11, p. 1498 - 1508, 2006.

KARGE, H. G. Adsorption and Difusion. **Springer Science & Business Media**, 2008.

KIM, J. ; KANG, B. “DBPs removed in GAC filter-adsorber”. **Water Research**, Buyeo Korea, v. 42, n. 1-2, p. 145-152, 2007.

LEE, Y.; PARK,J.; RYU,C.; GANG,K.; YANG,W.; PARK,Y.; JUNG,J.; HYUN,S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis in 500 °C. **Bioresource Technology**,v.148, p.196-201, 2013.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. **Science And Technology**, v. 1, p. 1-12, 2009.

LEMOS, M. R. B. **Caracterização e estabilidade dos compostos bioativos em amendoas de Baru (*Dipteryx alata* Vog.), submetidos a processo de torrefação**. 2012. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) - Faculdade de Ciências da Saúde - FS, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, Guilherme. Pirólise e torrefação de biomassa. **Biomassa para energia. Cortez, LAB, Lora, EES, Gómez EO (Organizadores). Campinas, SP: Editora da Unicamp, p. 333-351, 2008.**

MAGDZIARZ, A.; MALGOZATA, W. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, v.75, p. 425-430, 2013.

MANGRICH, A. S., MAIA, C. M. B. F., & NOVOTNY, E. H. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, v. 47, n. 281, p. 48-52, 2011.

MASCARENHAS, Luciane Martins de Araújo. A Tutela Legal do Bioma Cerrado. **Revista UFG**, Goiânia, ano XII, n. 9, dez. 2010. (Dossiê Cerrado).

MEMON, G. Z.; BHANGER, M. I.; AKHTAR, M. TALPUR, F. N., MEMON, J. R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, p. 616-621, 2008.

MENDONÇA, R. C. et al. Flora vascular do Bioma Cerrado: checklist com 12.356 espécies. **Cerrado: ecologia e flora**, p. 423-1279, 2008.

MILARÉ, E. **Direito do ambiente: doutrina, prática, jurisprudência, glossário**. 6ª Ed. Revista dos Tribunais, 1344 p. 2009.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; Sik, O, Y.; PITTMAR Jr, C. Organic and Inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent- A critical review. **Bioresource Technology**, v.160, p.191-202, 2014.

MORAIS, S.; MORAGC, E.; BARAKA, Y.; GOLDMANE, D.; HADARB, Y.; LAMEDF, R.; SHOHAME, Y.; WILSONG, D. B.; BAYERA, E. A.; Deconstruction of Lignocellulose into Soluble Sugars by Native and Designer Cellulosomes. **Mbio**, v. 3, n.6, p. 1-9, 2012.

MOSQUETTA, R. **Remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível utilizando amêndoas de baru (*Dypterix alata*)**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2010.

MUCCIACITO, João Carlos. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Meio Filtrante, São Paulo, ano V**, v. 22, 2006.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical Treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. **Wat. Res.**, v.34, n.9, p. 2601-2605 2000.

PARICKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, E.G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p.1710- 1719, 2007.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v.31, n.6, p. 1296-1300, 2008.

PEREIRA, L. G. **Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2005. 145 p. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa- PB, 2005.

PINHO, L., MESQUITA, D. S. R., SARMENTO, A. F., FLÁVIO, E. F. Enriquecimento de sorvete com amêndoa de baru (*Dipteryx Alata Vogel*) e aceitabilidade por consumidores. **Unimontes Científica**, v. 17, n. 1, p. 39-49. 2015.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 15f. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, PUC-Rio, Rio de Janeiro- RJ, 2005.

QUEIROZ, S. É. E., DE OLIVEIRA FIRMINO, T. Efeito do sombreamento na germinação e desenvolvimento de mudas de baru (*Dipteryx alata Vog.*). **Revista Biociências**, v. 20. n.1. 2014.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. As principais fitofisionomias do Bioma Cerrado. **Embrapa Cerrados – Capítulo em Livro científico (ALICE)**. 1998.

ROMEIRO, G. A.; SALGADO, E. C.; SILVA, R. V. S.; FIGUEIREDO, M. K. K. ; PINTO, P. A.; DAMASCENO, R. N. A study of pyrolysis oil from soluble coffee ground using low temperature conversion (LTC) process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 47-51, 2012.

RONSSSE, F.; HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v.5, n. 2, p.104-115, 2013.

ROSA, I. C. F.; PALHETA, L. F. O.; HOTT, C. C. S.; ROQUE-SPECHT, V. F. Avaliação Preliminar do uso da casca de baru para fabricação de papel artesanal. In: VIII Simpósio Nacional de Tecnologia em Agronegócio, 2016, Jales. **Artigos para apresentação em pôster no VIII Simpósio Nacional de Tecnologia em Agronegócio**, 2016.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 1-8, 2006.

SANO, S.; RIBEIRO, J.; BRITO, M. Baru: biologia e uso. 1. Edição. Planaltina, DF: **Embrapa Cerrados**, 2004. 52p. (Série Documentos). Disponível em: < <https://www.embrapa.br/cerrados/publicacoes/> > . Acesso em: 07 jan. 2019.

SANTOS, C. E. **Potencial de desenvolvimento de bio combustível produzido a partir de bio-óleo da pirólise de papel moeda descartado**. 2014, 89p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2014.

SANTOS, K. J. L. **Produção, caracterização e aplicação como agente adsorvente do biocarvão obtido a partir da *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata***. 2017. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2017.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de co-produtos do processo produtivo do biodiesel: Efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos**. 2013. 162p. Dissertação (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2008.

SILVA, D. F. M. **Produção de adsorvente a partir da casca de batata para remoção do corante direct Black 22 de efluentes industriais sintéticos**. 2017. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Centro Universitário Tabosa de Almeida – ASCES/UNITA, Caruaru, 2017.

SILVA, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. 2009.

SILVEIRA, A. L. **Conversão à baixa temperatura aplicada ao segmento de blends industriais**. Dissertação (Pós Graduação em Química Orgânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

SINGH, R. K.; ASTHANA, S. S.; RAI, S. P.; PANKAJ, K. Biohydrogen production from sugarcane bagasse by integrating dark- and photo-fermentation. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 140–146, 2014.

SOARES JÚNIOR, M. S.; CALIARI, M.; TORRES, M.C.L.; VERA, R.; TEIXEIRA, J.S.; ALVES, L.C. Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 37, n. 1, p. 51-56, 2007.

SOHI, S P, KRULL, E., LOPEZ-CAPEL, E., & BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. In: **Advances in Agronomy**. Academic Press, v. 105, p. 47–82, 2010.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects**, v. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.

SYRED, C.; GRIFFITHS, A.J.; SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. A clean, eficiente system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, v.85, p.1566-1578, 2006.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUEDPIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TRUGILHO, P; SILVA, D. da. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v.2, n.27, 2004.

VALE, A.T; MENDES, R.M.; AMORIM, M.R.S.; DANTAS, V.F.S. Potencial Energético da Biomassa e Carvão Vegetal do Epicarpo e da Torta de Pinhão Manso (*Jatropha curcas*). **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 267-273, 2011.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstock. **Energy conversion and Management**, v.45, n.5, p.651-671, 2004.

ZHANG, L., XU, C. (Charles), & CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v.51, n. 5, p. 969–982, 2010.

ZHANG, R.; WANG, H.; YOU, Z.; JIANG, X.; YANG, X. Optimization of Bio-Asphalt using Bio-Oil and Distilled Water. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 281-289, 2017.