



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB
QUÍMICA LICENCIATURA PLENA



ATALINE LIMA DOS SANTOS

**ESTUDO DE ADSORÇÃO A PARTIR DE BIOCÁRVÃO OBTIDO DA FIBRA DE
BARBATIMÃO - *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville**

MACEIÓ
2018

ATALINE LIMA DOS SANTOS

**ESTUDO DE ADSORÇÃO A PARTIR DE BIOCÁRVÃO OBTIDO DA FIBRA DE
BARBATIMÃO - *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Licenciatura Plena do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, a ser utilizado como requisito parcial para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientador(a): Prof.^a. Dr.^a. Tatiane Luciano Balliano.

Co-orientador: Prof.^o Me. Kleber Jean Leite dos Santos

MACEIÓ
2018



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 24/10/2018

2. Aluno / matrícula: Ataline Lima dos Santos

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica: Tatiane Leuione Ballhons / IQB
Kleber Jean Lita dos Santos - CTEC

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>Tatiane Leuione Ballhons</u>	(Presidente)	Nota: <u>9,5</u>
<u>Kleber Jean Lita dos Santos</u>	(1° avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
<u>Paulo Inácio Salelli</u>	(2° avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
<u>Paulo Pablo Flores</u>	(3° avaliador)	Nota: <u>9,5</u>

5. Título do Trabalho: Estudo de adsorção a partir de biocarvão
obtido da fibra de barbatimão - *Styphnodendron adstringens*
(Mart) comille

6. Local: Sala do ProReu / Bloco 13

7. Apresentação: Horário início: 14:13h Horário final: 14:49h
Arguição: Horário início: 14:50h Horário final: 16:11h

8. Nota final: 9,5

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 36 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 80 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

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

NÃO APROVADO.



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

Maceió, 24 de outubro de 2018

Presidente: Tatiane Mouring Belloni
 1º Avaliador: Kelley Kam Leite dos Santos
 2º Avaliador: João Inácio Seelli
 3º Avaliador: [Assinatura]
 Candidato: Atalme Lima dos Santos

Nome	Nota
Presidente	7,0
1º avaliador	7,0
2º avaliador	7,0
3º avaliador	7,0

6. Local: Sala de Prova IQB

7. Apresentação: Horário início: 14:30 Horário final: 16:30
 Arguição: Horário início: 14:30 Horário final: 16:30

8. Nota final: 7,0

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 de seu trabalho de TCC por cerca de 30 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 30 minutos, tendo como resultado:

(X) APROVADO
 () APROVADO COM RESTRIÇÕES - mediante modificações no trabalho que foram exigidas pela banca como condicional para aprovação.
 () NÃO APROVADO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por sua infinita bondade em conceder saúde, paz, felicidade e força para levantar a cada dia e lutar, pela maravilhosa família que tenho e que conquistei, e aos amigos com quem posso contar.

Aos meus pais, pelo infinito carinho e amor, pelo exemplo de caráter e dignidade, pela educação, e por todos seus esforços realizados para que nada faltasse a mim, e principalmente por nunca deixar de acreditar nos meus sonhos.

À minha companheira, Thaise, por estar sempre ao meu lado, por estender as mãos todas as vezes que eu cair, por nunca me abandonar e por todo seu amor e tempo dedicado a mim.

A todos da equipe do LASSOP por toda gentileza, apoio e receptividade.

À minha Orientadora querida, Dr.^a Tatiane Luciano Balliano, pelo acompanhamento, pela fé, por todo apoio, dedicação e principalmente acreditar e ter paciência durante todo o processo.

Ao meu Coorientador, Me. Kleber Jean Leite dos Santos pelos conselhos, por toda ajuda no desenvolvimento da pesquisa, por seus ensinamentos, paciência, estar sempre presente e ao incentivo para a conclusão desta pesquisa.

RESUMO

Atualmente, os problemas ambientais causados pela crescente demanda da indústria têm despertado preocupação social e econômica impulsionando o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de minimizar o impacto causado. No Brasil, vários problemas ambientais decorrem do acelerado crescimento dos setores produtivos industriais e a utilização de seus resíduos tem demonstrado eficiência na produção de adsorventes de baixo custo para remoção de seus efluentes. Assim, torna-se interessante a utilização da fibra de barbatimão, resíduo da indústria farmacêutica, bem como de couro e tintas, uma vez que seu custo de eliminação pode ser minimizado a partir de seu reaproveitamento. Logo, este trabalho tem como objetivo a produção de biocarvão a partir da fibra de barbatimão por pirólise, além de sua utilização para o estudo de adsorção do azul de metileno aplicado à três modelos matemáticos comumente utilizados, o modelo de Thomas, de Yoon-Nelson e o modelo de Yan. No processo pirolítico foram utilizadas 286,5g de fibras de barbatimão previamente secas e trituradas, tendo como parâmetros taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tempo de residência de 120min e banho termostatizado em 3°C , sob vácuo de 250mmHg. As condições utilizadas para o estudo de adsorção foram realizadas em ensaio de coluna com leito fixo de vazão alimentar volumétrica de $9\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, altura do leito 9cm e massa de 7,2g do biocarvão, com diâmetro $<0,42\text{mm}$. Os resultados obtidos demonstram que os modelos matemáticos utilizados são adequados visto que os dados se ajustam de forma satisfatória aos modelos, tendo melhor fator de correlação com o modelo de Yan.

Palavras-Chaves: Barbatimão, *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, Adsorção, Pirólise.

Abstract

Currently, environmental problems caused by the growing demand of industry have aroused social and economic concern by boosting the development of new technologies capable of minimizing the impact caused. In Brazil, various environmental problems stem from the accelerated growth of industrial production sectors and the use of their waste has demonstrated efficiency in the production of low cost adsorbents for the removal of their effluents. Thus, it becomes interesting to use the fiber of barbatimun, residue from the pharmaceutical industry as well as leather and paints, since its disposal cost can be minimized from its reuse. Therefore, this work aims at the production of biochar from the barbatimun fiber by pyrolysis, in addition to its use for the adsorption study of methylene blue applied to three commonly used mathematical models, the model of Thomas, of Yoon-Nelson and the Yan model. In the pyrolytic process, 286,5g of pre-dried and shredded barbatimun fibers were used, having as parameters heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 120min residence time and thermostatically bath at 3°C , under 250mmHg vacuum. The conditions used for the adsorption study were carried out in a column test with a fixed volumetric flow bed of $9\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 9cm bed height and 7,2g mass of biochar, with diameter $<0,42\text{mm}$. The results obtained show that the mathematical models used are appropriate as the data adjusts satisfactorily to the models, having a better correlation factor with the Yan model.

Key words: Barbatimun, *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, Adsorption, Pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 01 - Fotos de Stryphnodendron adstringens (Mart.) Coville: (A): Árvore; (B): Frutos; (C): Casca; e (E): Folhas.</i>	12
<i>Figura 02 - Estrutura Química do Tanino condensado 1,2,3,4,6-penta-O-galoil-β-D-glucose (PGG).</i>	13
<i>Figura 03 - Estrutura Química do Tanino Hidrolisável.</i>	14
<i>Figura 04- Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases não condensáveis, (b) biocarvão e (c) bio-óleo.</i>	15
<i>Figura 05 – Descrição do Processo de Pirólise</i>	15
<i>Figura 06 – Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo: (A) Corante azul de metileno; (B) Bomba peristáltica; (C) Coluna de leito fixo e (D) Efluente tratado.</i>	17
<i>Figura 07 – Estrutura química do corante Azul de Metileno</i>	19
<i>Figura 08 – Fluxograma do Trabalho desenvolvido.</i>	22
<i>Figura 09 – Espectrofotômetro UV – Visível</i>	23
<i>Figura 10 – Fibra de Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville seca.</i>	23
<i>Figura 11 – Fluxograma do processo de pirólise</i>	24
<i>Figura 12 – Unidade Laboratorial: (A) Forno tubular; (B) Controlador de Temperatura de taxa de aquecimento e (C) Banho termostaticado.</i>	25
<i>Figura 13 – Desenho esquemático da unidade de pirólise: (A) Controlador de temperatura; (B) Banho termostaticado; (C) Forno tubular e reator de pirólise; (D) Condensadores e kitassatos e (E) Bomba de vácuo.</i>	26
<i>Figura 14 – Biomassa e biocarvão de Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville: (A): Biocarvão com granulometria > 0,42mm; (B): Biomassa fragmentada; (C): Peneira Granutest 35 Mesh e (D): Biocarvão com granulometria < 0,42mm.</i>	27
<i>Figura 15 – Termobalança Shimadzu / DTG-60.</i>	28
<i>Figura 16 – Diagrama de equipamento de termogravimétrico genérico.</i>	28
<i>Figura 17 – Difratômetro de raio X (Shimadzu, modelo XDR-6000)</i>	29
<i>Figura 18 – Coluna de Leito Fixo: A) Saída da coluna; B) Entrada da coluna; C) Bomba peristáltica e D) adsorbato</i>	32
<i>Figura 19 – Gráfico das curvas termogravimétricas do Stryphnodendron adstringens (Mart.) Coville in natura.</i>	35
<i>Figura 20 – Curva termogravimétrica do biocarvão de Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville.</i>	37
<i>Figura 21 – Difratogramas do biocarvão de Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville</i>	38
<i>Figura 22 – Curva analítica padrão do azul de metileno</i>	39
<i>Figura 23 – Ajuste do Modelo de Thomas à Curva de Ruptura.</i>	40
<i>Figura 24 – Ajuste do Modelo de Yoon e Nelson à Curva de Ruptura.</i>	41
<i>Figura 25 – Ajuste do Modelo de Yan à Curva de Ruptura.</i>	42
<i>Figura 26 – Teste de adsorção do biocarvão produzido a partir da fibra de Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville frente ao carvão vegetal comercial ativado.</i>	43

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 01 - Principais parâmetros do processo de pirólise convencional na literatura.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 02 – Principais diferenças dos processos de adsorção física e química.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 03 – Propriedades físico-químicas do azul de metileno</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 04: Equações expressas de acordo com os modelos da curva de ruptura.</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 05 – Lista de experimentos</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 06: Rendimentos dos produtos de pirólise.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 07: Análise imediata do biocarvão</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 08: Parâmetros dos modelos de Curva de Ruptura.</i>	<i>42</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivos Geral.....	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. REVISÃO DA LITERATURA	12
3.1. Barbatimão - <i>Stryphnodendron adstringens</i> (Mart.) Coville.....	12
3.2. Processo de pirólise	14
3.3. Adsorção	16
3.4. Azul de Metileno	18
3.5. Modelagem matemática	19
3.5.1. Modelo de Thomas.....	20
3.5.2. Modelo de Yoon-Nelson	20
3.5.3. Modelo de Yan	21
4. METODOLOGIA.....	22
4.1. Preparo do Adsorbato	22
4.2. Produção do Biocarvão	23
4.2.1. Pirólise.....	24
4.2.2. Trituração e Peneiramento	26
4.3. Caracterização do Adsorvente	27
4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA e DrTGA)	27
4.3.2. Difração por Raio X (DRX)	28
4.4. Análises Imediatas	29
4.4.1. Teor de Umidade (%Umidade).....	30
4.4.2. Teor de Cinzas (%Cinzas).....	30
4.4. Obtenção da curva espectrofotométrica para Azul de Metileno	31
4.5. Realização das corridas experimentais.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1. Análises Termogravimétricas TGA e DrTGA.....	34
5.2. Rendimento do processo de pirólise	35
5.3. Caracterização do Biocarvão	36
5.3.1. Análises Imediatas	36
5.3.2. Análise termogravimétrica do biocarvão.....	37
5.3.3. Difração por Raios X (DRX)	38

5.4. Curva espectrofotométrica para azul de metileno	38
5.5. Determinação do ponto de ruptura.....	39
5.5.1. Aplicação do modelo de Thomas (1944)	40
5.5.2. Aplicação do modelo de Yoon-Nelson (1984)	41
5.5.3. Aplicação do modelo de Yan.....	42
5.6. Teste de adsorção do biocarvão produzido <i>Stryphnodendron adstringens</i> (Mart) Coville <i>versus</i> biocarvão comercial ativado.....	43
6. CONCLUSÃO.....	44
7. PERSPECTIVAS.....	45
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de couro e curtumes do mundo, e exporta para outros 80 países, segundo dados do CICB (Centro das indústrias de curtumes do Brasil), em 2017 foram faturados 1,9 bilhões de dólares e processa-se cerca de 40 milhões m² de couro anualmente. Esse segmento utiliza-se de matéria-prima proveniente de vegetais, na transformação de pele em couro, tendo destaque a utilização de taninos vegetais e sintéticos devido às características adstringentes da substância de retirar água, contração de tecidos moles, e inibição da putrefação. Essa transformação gera grandes quantidades de efluentes líquidos, sólidos e gasosos, ocasionando um grande impacto ambiental. (GUTTERRES, 2003; DIAS, 2014).

A indústria farmacêutica também tem utilizado produtos vegetais para produção de medicamentos fitoterápicos, uma vez que as plantas são grandes fontes para obtenção dos fitoterápicos com diversos fins. Dados do Ministério da Saúde (2018), demonstram uma crescente entrada de unidades farmacêuticas de fitoterápicos em 24 UF (Unidades da Federação), tendo o levantamento feito a partir do ano de 2012 em que havia a entrada de 1,3 milhões de medicamentos fitoterápicos, e em 2017 foram registrados 2,7 milhões, evidenciando o crescimento deste setor.

A importância econômica das indústrias associa-se a preocupação com o meio ambiente, gerando a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias capazes de minimizar os possíveis problemas ambientais causados pela indústria. A utilização desses resíduos industriais é uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Segundo Barbosa (2017), os processos de adsorção aparecem como uma alternativa eficaz e promissora no tratamento de efluentes com corantes, visto que são processos com alta seletividade, e permitem a separação de vários componentes além de apresentar baixo consumo energético. Os resíduos das plantas são abundantemente disponíveis e relativamente baratos demonstrando-se potencialidade, principalmente aqueles que contêm celulose, na adsorção de diversos poluentes. Além do mais, os resíduos vegetais são uma fonte rica para a produção de biocarvão ativado devido ao seu baixo teor de cinzas e durabilidade (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Segundo Brito (1990), o processo mais simples e antigo para obtenção de biocarvão é a pirólise e consiste na decomposição química por calor na ausência de oxigênio, que pode ser empregada também no aproveitamento de resíduos vegetais, como subprodutos de processos industriais e agroindustriais.

Logo, este trabalho propõe a partir das limitações da reutilização dos resíduos vegetais do barbatimão, que tem sido utilizado na indústria farmacêutica para o processo de extração dos taninos condensáveis, o estudo da viabilidade da utilização deste resíduo para produção de biocarvão a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, em seu uso na adsorção do corante azul de metileno e em sua eficácia frente ao carvão vegetal comercial como adsorvente do mesmo corante.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Geral

Estudo do potencial adsorptivo do biocarvão obtido das fibras vegetais de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville para o tratamento de efluente contendo azul de metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Produção do carvão vegetal de fibra de barbatimão a partir da pirólise;
- Obtenção das curvas de ruptura para adsorção do corante azul de metileno em colunas de leito fixo contendo o biocarvão;
- Avaliação dos modelos de adsorção (Thomas, Yoon e Nelson e Yan) para curvas de ruptura em colunas de leito fixo.

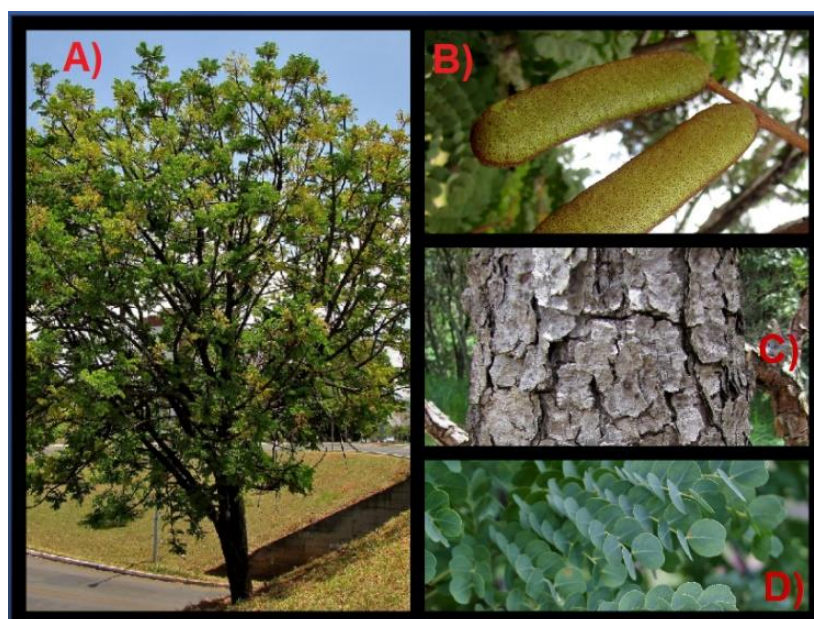
3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste item será apresentado a base conceitual necessária para a compreensão deste trabalho, tais como a justificativa para utilização da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville como material para produção de biocarvão e seu uso como material adsorvente, o conceito de pirólise e seu funcionamento, assim como o conceito de adsorção, o corante azul de metileno e os principais modelos matemáticos utilizados na adsorção em coluna de leito fixo para obtenção da curva de ruptura.

3.1. Barbatimão - *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville

O barbatimão - *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Figura 01) é uma árvore que pode ser encontrada nas regiões Norte, Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil e é descrita para os domínios fitogeográficos Caatinga e Cerrado. Apresenta característica fibrosa e adstringentes, com copa alongada de 4 a 5 metros de altura, tronco cascudo e tortuoso, seus frutos são vargens cilíndricas de 6 a 9cm de comprimento. Esta espécie tem como sinônimas científicas *Stryphnodendron Barbatiman Mart.*, *Minosa Vell. Barbadetiman Vell* e *Stryphnodendro ovobatum Menth (LORENZI, 1992)*.

Figura 01 - Fotos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville: (A): Árvore; (B): Frutos; (C): Casca; e (E): Folhas.

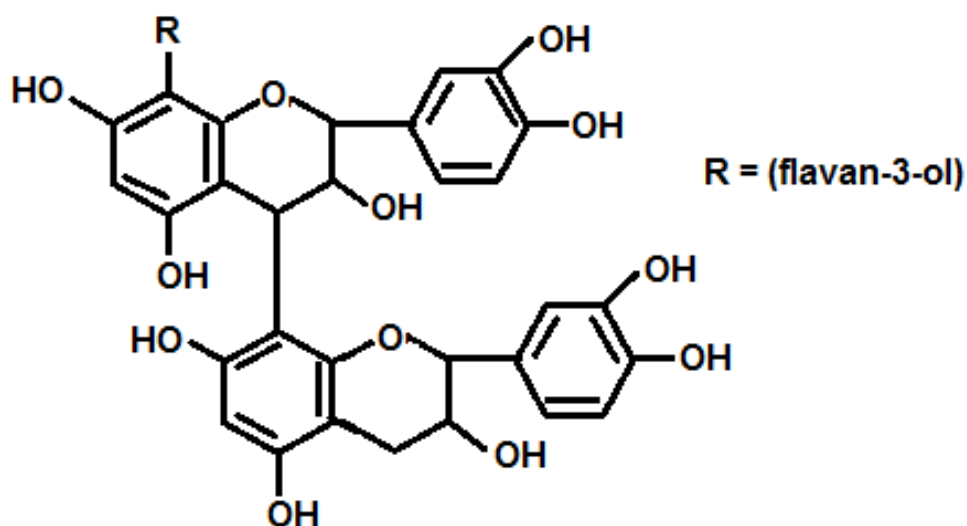


FONTE: Adaptado de MERCADANTE, 2010.

Segundo Goulart et al., (2012) o gênero *Stryphnodendron adstringens* tem grande potencial econômico, tanto na indústria farmacêutica, fabricação de tintas para escrever, como no curtimento de couro, devido a grande quantidade de taninos produzidos em suas cascas de até 50%. E segundo Meira et al., (2013), o primeiro fitoterápico 100% natural é elaborado com 50% de extrato seco de cascas do barbatimão, justificando assim, seu potencial.

Os taninos são compostos secundários que podem ser extraídos da maioria das plantas, e sua concentração nos tecidos vegetais pode variar dependendo da idade e do tamanho da planta, da parte coletada, da época ou, ainda, do local de coleta (TEIXEIRA et.al.,1990; SIMON et.al.,1999; LARCHER,2000). Podem ser classificados em dois grupos: Os taninos condensados (Figura 02), que compõe os taninos totais e possuem estrutura flavonóidica que formam proantocianidinas através de sua condensação. Possuem entre duas a cinquenta unidades de flavonoides; têm estruturas complexas, são resistentes à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura (MARTINEZ, 1996).

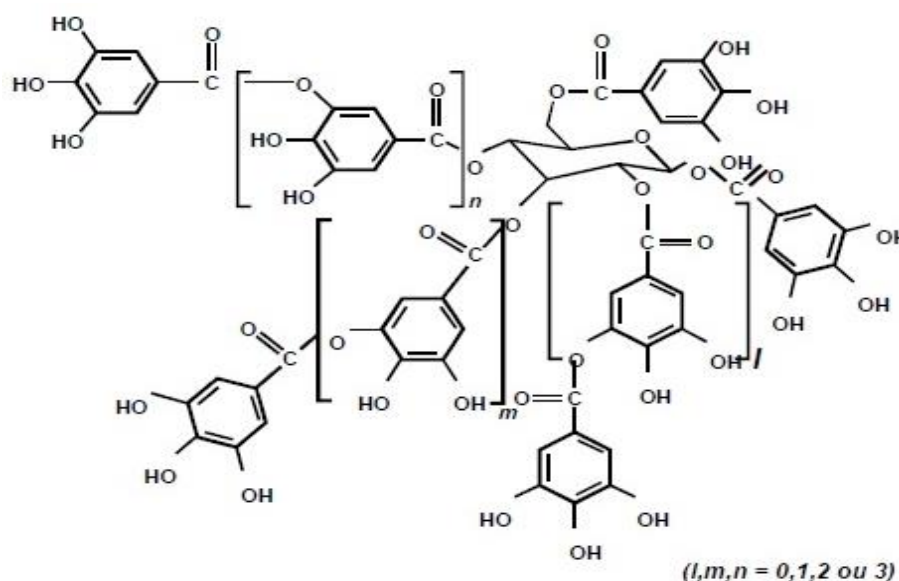
Figura 02 - Estrutura Química do Tanino condensado 1,2,3,4,6-penta-O-galoil- β -D-glucose (PGG).



FONTE: Adaptado de LEKHA & LONSANE, 1997.

E os taninos hidrolisáveis (Figura 03), que consiste em poliésteres de ácidos gálicos e diferentes carboidratos; são unidos por ligações éster-carboxila e hidrolisáveis por ácidos, bases e enzimas em suas unidades formadoras. A unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um poliol, usualmente D-glucose, com seus grupos hidroxilas esterificadas pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexadihidroxifênico (elagitaninos) (BATTESTIN, 2004).

Figura 03 - Estrutura Química do Tanino Hidrolisável.



FONTES: BATTESTIN; MATSUDA E MACEDO, 2004.

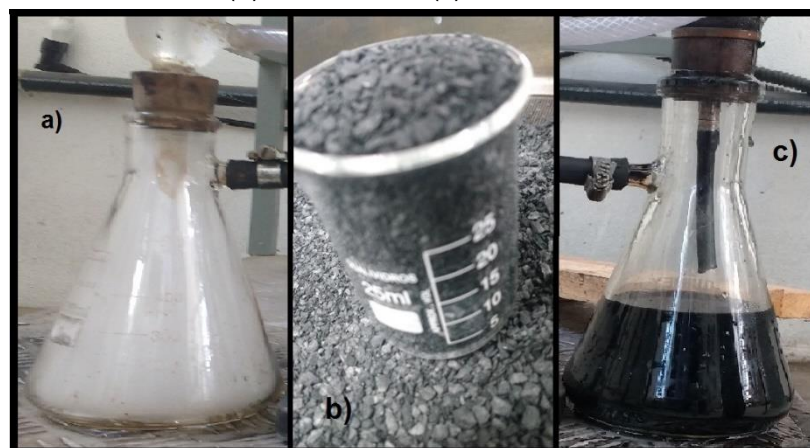
A casca do tronco dessa árvore é a principal matéria-prima para extração de suas substâncias na aplicação de diversos setores industriais, a colheita de sua casca deve ser realizada em espécimes adultos e de preferência nas regiões mais altas da árvore, preservando assim seu tronco principal para conservação da espécie, sendo o corte com profundidade suficiente para atingir o lenho, região correspondente à madeira (BORGES FILHO & FELFELI, 2003; COELHO et al., 2010). A ação de calor na madeira pode ocasionar diferentes níveis de transformação em sua estrutura, as quais estão associadas ao fenômeno da pirólise (BRITO, 2006).

3.2. Processo de pirólise

Pirólise é o processo de decomposição química por calor na ausência total ou parcial de oxigênio a temperaturas moderada entre 500 e 1000°C e o mais simples para a conversão de um combustível em outro de melhor qualidade e valor energético (NOGUEIRA, 2003).

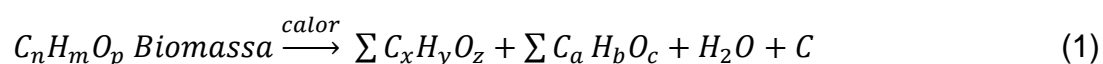
Os produtos provenientes da pirólise consistem basicamente em gases não condensáveis, bio-óleo e biocarvão, no qual os produtos sólidos além do biocarvão, constituem também em cinzas e biomassa não degradável. A Figura 04 apresenta os principais produtos obtidos no processo da pirólise.

Figura 04- Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases não condensáveis, (b) biocarvão e (c) bio-óleo.



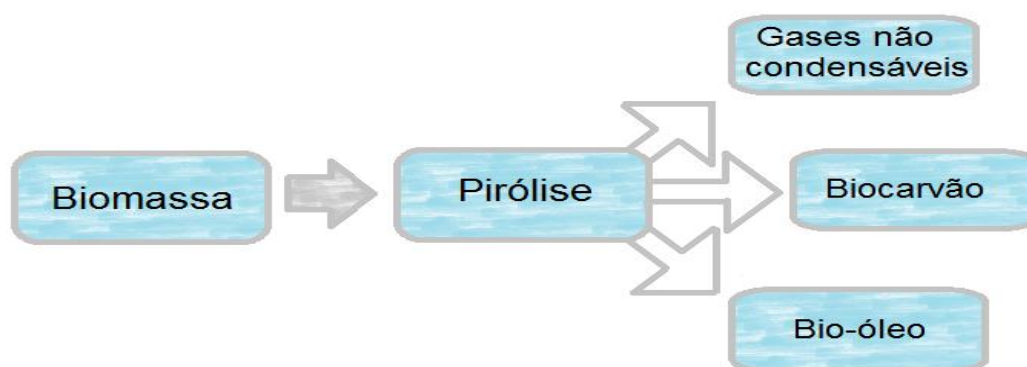
FONTE: Autor, 2018.

Segundo Basu (2010), a biomassa ao ser submetida a decomposição por calor transforma-se em componentes líquidos, gasosos, vapor d'água e carbono, no qual a equação geral da pirólise pode ser definida por:



Para a obtenção de líquidos provenientes de vapores condensáveis a pirólise é conhecida como destilação seca da madeira, quando se deseja obter essencialmente biocarvão o processo é a carbonização por taxa de aquecimento fixa e tempo de residência lento, que nada mais é que a concentração de carbono na biomassa pela eliminação de hidrogênio e oxigênio (BRITO, 1990). Na Figura 05, uma descrição do processo no qual a pirólise ocorre.

Figura 05 – Descrição do Processo de Pirólise



FONTE: Autor, 2018.

Segundo YAMAN (2004), as condições utilizadas na pirólise determinam a composição química dos sólidos produzidos. Baixas temperaturas de processo e longos tempos de residência favorecem a produção de sólidos. Já altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a conversão da biomassa em gás, sendo que temperaturas moderadas e curtos tempos de residência otimizam a produção de líquidos (RODRIGUES et al., 2011). A Tabela 01 mostra a definição dos parâmetros da pirólise convencional como: tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento, encontradas na literatura.

Tabela 01 - Principais parâmetros do processo de pirólise convencional na literatura.

Referências	Taxa de Aquecimento (°C/min.)	Temperatura da Operação (°C)	Tempo de Residência do Sólido (min.)
BRIDGEWATER (1991)	Baixa	600	5 - 30
SÁNCHEZ, C. G	6 - 60	300 – 700	10 - 100
GÓMEZ (2002)	-	5 – 30	Até 600
CAMPOS (2008)	10	400	60

FONTES: Autor, 2018.

O biocarvão produzido a partir do processo de pirólise é comumente empregado na adsorção.

3.3. Adsorção

A adsorção é definida pela transferência de massa que decorre na aderência de moléculas de um componente presente em uma fase líquida ou gasosa sobre a superfície de um sólido, em solução, o sólido é, geralmente, denominado de adsorvente, e a fase fluida de adsorbato (CAVALCANTE JUNIOR, 1998).

O processo pode ser classificado quanto a sua intensidade que pode ser a adsorção física, que consiste em um processo rápido e reversível, decorrente da ação de forças de atração intermolecular fraca, dipolos permanentes e dipolo induzidos entre o adsorvente e o adsorbato. E a adsorção química que ocorre por formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e do adsorbato e o rearranjo dos elétrons do fluido que interagem com o sólido, em que o adsorbato é dissociado em fragmentos independentes para formação de radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997 e FURLAN, 2008). A Tabela 02 apresenta as principais diferenças entre os processos de adsorção física e adsorção química.

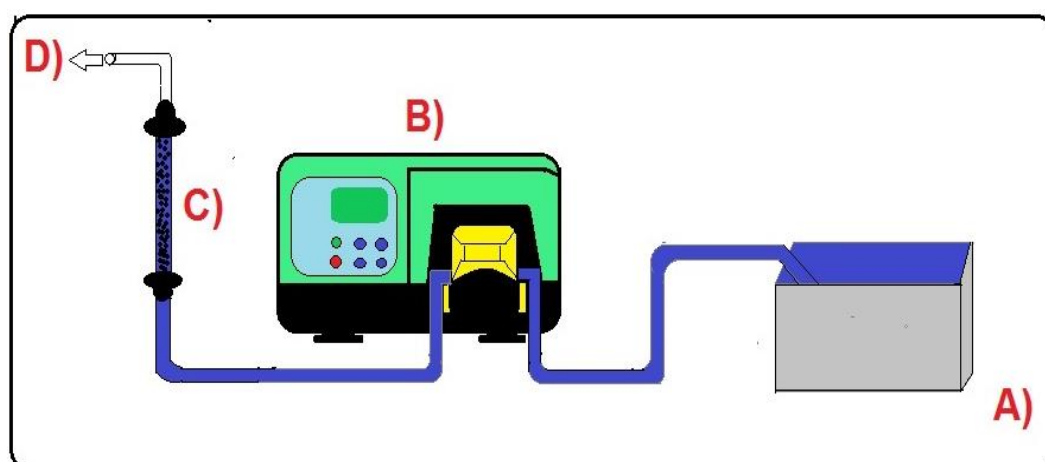
Tabela 02 – Principais diferenças dos processos de adsorção física e química.

	Adsorção Química	Adsorção Física
Tipo de Ligação	Ligação Covalente	Forças de Van der Waals
Calor de Adsorção	> 20 Kcal.mol ⁻¹	< 10 Kcal.mol ⁻¹
Seletividade	Altamente específica	Não específica
Energia de Ativação	Alta	Baixa
Temperatura	Alta	Abaixo da temperatura crítica
Velocidade	Instantânea	Lento ou Rápido
Adsorção	Somente em monocamada	Por multicamadas
Reação	Transferência de elétrons causando ligações entre adsorbato e superfície.	Sem transferência de elétrons, porém pode ocorrer polarização do adsorbato.
Reversível	Não	Sim
Natureza Química do Adsorbato	Adsorvente altamente modificado na superfície.	Adsorvente quase não é afetado.
Superfície do Adsorvente	Ocorre nos sítios ativos	Não localizada

FONTE: Autor, 2018.

O processo de adsorção pode ocorrer através de forma descontínua por experimentos de batelada ou por forma contínua em ensaios de leito fixo. Experimentos realizados em bateladas são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados de dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento, agrega-se a custos relativamente altos para operações em estados estacionários, por outro lado, os experimentos em coluna de leito fixo (Figura 06) são frequentemente mais econômicos, além de sua aplicabilidade em diversos campos. (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 06 – Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo: (A) Corante azul de metileno; (B) Bomba peristáltica; (C) Coluna de leito fixo e (D) Efluente tratado.



FONTE: Autor, 2018.

As colunas de leito fixo contínuo são frequentemente utilizadas, pois esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes que permite o uso eficiente do adsorvente. O biocarvão ativado, dentre os adsorventes comerciais empregados em sistema de leito fixo, tem especial interesse de aplicação. Em 2016, foram produzidas cerca de 5 milhões de toneladas de carvão vegetal no Brasil (IBGE 2016), tendo em vista que o potencial de adsorção do biocarvão depende de suas origens, definindo assim sua distribuição de tamanhos de poros e as atividades químicas superficiais.

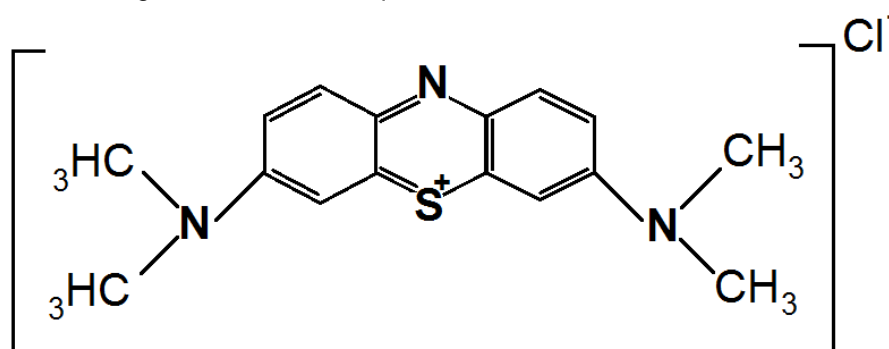
A capacidade de adsorção depende das características físico-químicas do material adsorvente, que no caso do biocarvão depende de sua forma física. O comportamento dinâmico, de uma coluna de leito fixo, e sua eficiência são descritos em termos de concentração efluente/afluente em função do tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, da curva de ruptura que é também denominada “breakthrough” (NASCIMENTO, et al., 2014). O azul de metileno é comumente utilizado em colunas de leito fixo como adsorbato.

3.4. Azul de Metileno

Muitas indústrias utilizaram corantes e pigmentos em seus produtos e as principais consumidoras destes corantes são as indústrias têxteis, totalizando um consumo mundial superior a 10 mil toneladas ao ano, indústrias de curtumes, papel, cosméticos, plástico, farmacêuticas e alimentares também fazem uso de corantes (OLIVEIRA, 2009).

O corante azul de metileno de nomenclatura cloreto de 3,7 bis(dimetilamino) fenilatianium, de composição química $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$ (Figura 07) é um corante orgânico catiônico que em solução aquosa dissocia-se em ânions, cloretos e cátions e tem capacidade de reagir com diferentes substratos (BURGOS, 2005). Em temperatura ambiente encontra-se em estado físico sólido, inodoro de coloração vinho-violeta em pó e quando dissolvido em água produz uma solução de coloração azul.

Figura 07 – Estrutura química do corante Azul de Metileno



FONTE: Adaptado de SILVA, 2018.

Devido as suas capacidades adsorptiva em suporte sólido, o corante azul de metileno é frequentemente utilizado para avaliação prévia na capacidade de adsorção de biocarvão, bem como na sua qualidade dos carvões a serem utilizados em ETAs (Estação de Tratamento de Água) e ETEs (Estação de Tratamento de Esgoto). Além disso, o corante azul de metileno vem sendo bastante utilizado como simulador de capacidade adsorptiva em relação às moléculas orgânicas de tamanhos médios (SILVA, 2018). A tabela 03 apresenta algumas propriedades do azul de metileno.

Tabela 03 – Propriedades físico-químicas do azul de metileno

Fórmula Molecular	$C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$
Massa Molar	$373,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	665 nm.
Solubilidade em água	$\pm 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Solubilidade em etanol	$\pm 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
pH em solução aquosa	3 ± 1
Ponto de Fusão	$190 \pm 10^\circ \text{C}$
Ponto de Ebulição	-
Diagrama de Hommel	

FONTE: Autor, 2018.

3.5. Modelagem matemática

O modelo matemático é agrupado a difusão os poros do adsorvente que considera as resistências de transferência de massa interna e externa envolvendo reações químicas de conservação da espécie química para a fase líquida e sólida, e suas condições iniciais de contorno, que descrevem a variação de concentração do soluto em função do tempo e da posição, em uma coluna de adsorção, podendo prever a saturação do leito (SILVA, R.T.S. et al., 2015). As equações de modelagens

matemáticas são utilizadas no ajuste aos dados experimentais para obtenção da curva de ruptura.

3.5.1. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais gerais utilizados para representações de desempenho das colunas de adsorção e obedece aos princípios de sorção-dessorção do modelo de Langmuir, sem dispersão axial, fixando um valor quando o tempo experimental é zero, porém a teoria nem sempre se aplica a prática. Assim, obedece a cinética de segunda ordem reversível (ROCHA 2011; BARBOSA 2017).

Sendo a constante cinética de Thomas (K_{TH}) e a capacidade máxima de adsorção (q_0) determinadas a partir de um gráfico de C/C_0 em função do tempo (t) para um determinado conjunto de condições não-linear usando análise de regressão. (THOMAS 1944; NASCIMENTO, et al., 2014). A equação 03, que expressa o modelo de Thomas, é apresentada na Tabela 04.

3.5.2. Modelo de Yoon-Nelson

O modelo desenvolvido por Yoon-Nelson (1984) parte da concepção que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorbato é inversamente proporcional à área da superfície, bem como a probabilidade da ruptura do leito. Além disso, não necessita de dados específicos sobre a característica do adsorvente e do adsorbato, e as propriedades físicas do leito de adsorção. (JAIME, 2016). O modelo é expresso pela equação 04, presente na Tabela 04, que permite a determinação do tempo necessário para que o adsorvente tenha saturação de 50% (τ , min), a constante cinética do processo (K_{YN} , min^{-1}) e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_{YN} , mg. g^{-1}).

De acordo com a natureza da curva de ruptura, tem-se que a quantidade de adsorbato adsorvida pelo adsorvente (q_{YN} , em mg. g^{-1}) é proporcional a metade do adsorbato que entra no leito em um período 2τ , representado na equação 01 (YOON e NELSON 1984; SONOBE 2018):

$$q_{YN} = \frac{C_i \cdot Q \cdot \tau}{m} \quad (2)$$

3.5.3. Modelo de Yan

O modelo desenvolvido por Yan (2001) minimiza os erros que o modelo de Thomas pode apresentar nos pontos iniciais e finais da curva de ruptura, especialmente para tempos de operação curtos e longos, na determinação da concentração do efluente no tempo zero (VASQUES, 2014; ROCHA 2011). Esse modelo é apresentado pela equação 05. A Tabela 04 apresenta as representações das equações para as modelagens matemáticas de acordo com cada modelo.

Tabela 04: Equações expressas de acordo com os modelos da curva de ruptura.

Modelo	Equação	Parâmetros
Thomas (1944)	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{TH}}{Q} (q \cdot m - C_0 \cdot t)\right)}} \quad (3)$	C = concentração de saída do leite (mg. mL ⁻¹); C ₀ = concentração de entrada (mg. mL ⁻¹); K _{TH} = constante de Thomas (mL.min.Mg) ⁻¹ ; q ₀ = capacidade máxima de adsorção (mg.g ⁻¹ adsorvente); Q = fluxo volumétrico de alimentação (L. min ⁻¹); m = massa do adsorvente (g); V _{ef} = volume do efluente (L) e t = tempo de operação (min).
Yoon-Nelson (1984)	$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{[K_{TH}(\tau - T)]}} \quad (4)$	C = concentração de saída do leite (mg. mL ⁻¹); C _i = concentração de entrada (mg. mL ⁻¹); K _{YN} = constante cinética de Yoon-Nelson (min ⁻¹) τ = tempo em que C/C ₀ =0,5 (min).
Yan (2001)	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot C_0 \cdot t}{q_Y \cdot m}\right)^a} \quad (5)$	C = concentração de saída do leite (mg. mL ⁻¹); C ₀ = concentração de entrada (mg. mL ⁻¹); Q = fluxo de alimentação (mL min ⁻¹) q _Y = capacidade máxima de adsorção (mg. g ⁻¹) t = tempo de operação (min)

FONTE: Autor, 2018.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) que fica situado no Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). A Figura 08 apresenta o fluxograma das etapas realizadas na pesquisa.

Figura 08 – Fluxograma do Trabalho desenvolvido.



FONTE: Autor, 2018.

4.1. Preparo do Adsorbato

Nos ensaios de adsorção foi utilizada como adsorbato uma solução estoque de 1000ppm do corante azul de metileno em diluições variadas: 1, 2, 4, 6 e 10ppm a ser utilizadas em leituras de absorvância para obtenção da curva analítica de calibração. As leituras de absorvância foram realizadas no espectrofotômetro UV – Visível (Figura 09), modelo Shimadzu UVmini – 1240, no comprimento de onda de 665nm, no qual apresenta banda de absorvância máxima da luz polarizada para o corante azul de metileno, a fim de determinar as concentrações de adsorbato durante os ensaios no processo de adsorção em coluna de leito fixo.

Figura 09 – Espectrofotômetro UV – Visível



FONTE: Autor, 2018.

4.2. Produção do Biocarvão

Para a produção do adsorvente foi utilizado a fibra do *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, previamente seca e triturada dos experimentos com produtos naturais realizados pelo grupo de pesquisa do CENPROPET/UFAL (*Projeto Conhecer e Despertar para a Engenharia de Petróleo e Gás no Ensino Médio*). A Figura 10 mostra a fibra utilizada para carbonização.

Figura 10 – Fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville seca

FONTE: Autor, 2018.

4.2.1. Pirólise

Foi utilizada como matéria-prima fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, submetida ao processo de pirólise para obtenção de biocarvão, a ser utilizado na adsorção, além de licor pirolenhoso (bio-óleo) e dos gases não condensáveis, nos quais são os constituintes obtidos através do processo de pirólise. Na Figura 11 é apresentado um fluxograma do processo pirolítico.

Figura 11 – Fluxograma do processo de pirólise

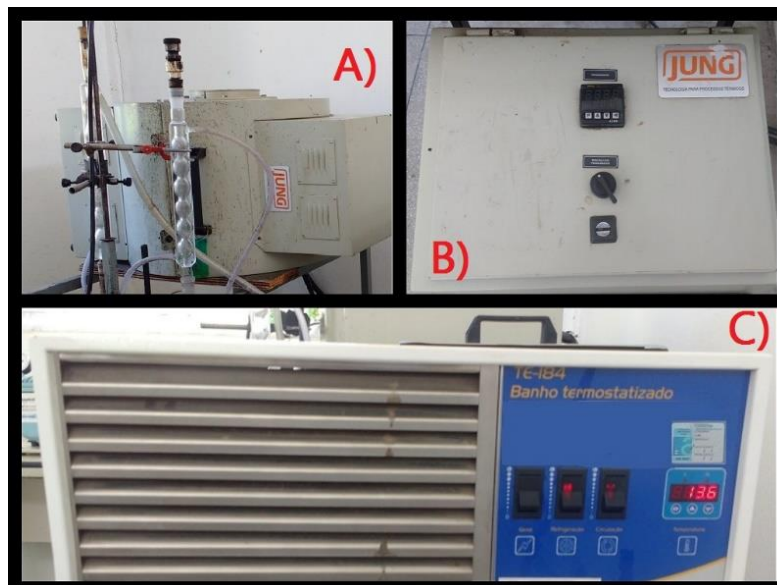


FONTE: Autor, 2018.

A pirólise foi realizada em uma unidade laboratorial (Figura 12), que é constituída por um forno tubular, modelo JUNG LT6 2010 de 1kW, acoplado a um controlador de temperatura de taxa de aquecimento e aquecido por resistência elétricas com capacidade de até 1000°C, modelo JUNG J400 de 2,5kW, juntamente a um sistema de resfriamento independente através de um banho termostatizado, modelo TECNAL TE-184. O sistema de resfriamento é constituído de forma a viabilizar a circulação de água fria através de quatro condensadores de vidro ligados em série, de modo que os gases gerados no processo pirolítico sejam liquefeitos e retidos em kitassatos de vidro, em seguida com o auxílio de uma bomba de vácuo os gases não condensáveis são succionados e lançados em três soluções: a primeira contendo isopropanol 80%, a segunda com peróxido de hidrogênio 3% e a terceira com nitrato de potássio 0,02mol.L⁻¹, para captação de gases contaminantes da atmosfera (SO_x e NO_x).

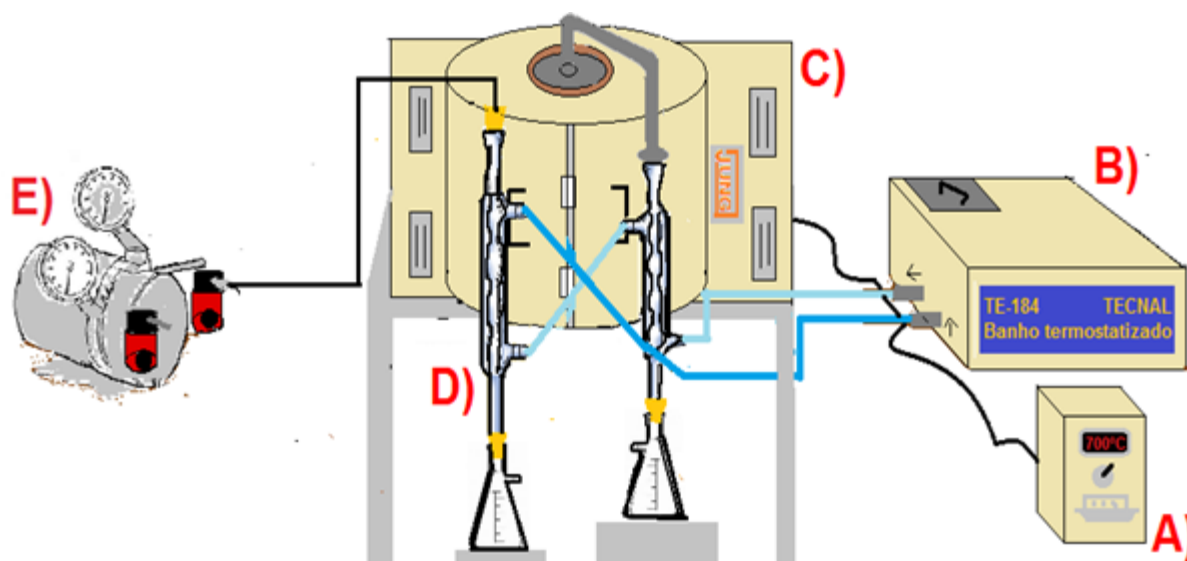
Figura 12 – Unidade Laboratorial: (A) Forno tubular; (B) Controlador de Temperatura de taxa de aquecimento e (C) Banho termostatzado.

FONTE: Autor, 2018.



No processo pirolítico para produção de biocarvão foi mantida uma fixa taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com tempo de residência de 120 minutos, e uma temperatura de 3°C para o banho termostatzado com atmosfera inerte – sob vácuo de 250mmHg – no interior do reator de pirólise contendo 286,5g de amostra com temperatura final de 700°C . BRIDGWATER (2004), caracteriza como pirolise lenta o processo que favorece a produção de sólidos, ou seja, biocarvão. A temperatura final foi com base na análise termogravimétrica realizada no material *in natura* que apresentou taxa de formação de coque até a ordem de 700°C . A Figura 13 apresenta um desenho esquemático da unidade de pirólise.

Figura 13 – Desenho esquemático da unidade de pirólise: (A) Controlador de temperatura; (B) Banho termostatzado; (C) Forno tubular e reator de pirólise; (D) Condensadores e kitassatos e (E) Bomba de vácuo.



FONTE: Autor, 2018.

Para a determinação do rendimento do processo de pirólise do biocarvão ($R_{\text{biocarvão}}$) foram utilizadas a massa inicial da biomassa (M_{inicial}) e final (M_{final}) do biocarvão, sendo o volume de bio-óleo quantificado. Já para o rendimento dos gases (R_{gases}) não condensáveis foi realizado através do balanço de massa. Os cálculos dos rendimentos foram realizados com bases nas equações 06 e 07 apresentadas a seguir:

$$R_{\text{carvão}} = \left(\frac{M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$R_{\text{gases}} = 100 - R_{\text{carvão}} - R_{\text{bio-óleo}} \quad (7)$$

4.2.2. Trituração e Peneiramento

Após a obtenção do biocarvão da espécie estudada foi realizado o processo de trituração e peneiramento do material para padronização das análises de caracterização e ensaios adsortivos. O material foi triturado com o auxílio de um gral e de um pistilo de porcelana, onde foi submetido à seleção granulométrica através de uma peneira Granutest com abertura de malha de 35 Mesh. A figura 14 mostra o material obtido na seleção granulométrica proveniente da biomassa de

Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville, bem como os equipamentos utilizados no processo.

Figura 14 – Biomassa e biocarvão de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville: (A): Biocarvão com granulometria > 0,42mm; (B): Biomassa fragmentada; (C): Peneira Granutest 35 Mesh e (D): Biocarvão com granulometria < 0,42mm.



FONTE: Autor, 2018.

4.3. Caracterização do Adsorvente

Foram realizadas as seguintes análises de caracterização: termogravimétrica (TGA e DrTGA), análises imediatas (teor de umidade e teor de cinzas), caracterização por difração de raios X (DRX). Na caracterização da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville foi utilizado o material *in natura* e o biocarvão obtido em temperatura final de 700°C da pirólise, com granulometria inferior do peneiramento (menor que 0,42mm).

4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA e DrTGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que tem como objetivo registrar a variação de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Já a Termogravimetria Diferencial (DrTGA) é um arranjo matemático, em que a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja, é a derivada primeira da TGA. (DENARI, 2012). Desta forma, é possível fazer um estudo cinético a partir das perdas ou ganhos de massas de diferentes materiais, dos pontos onde ocorrem reações endotérmicas e exotérmicas, bem como o estudo da pirólise de biomassa e descoberta de novos compostos químicos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL), com o auxílio de uma termobalança Shimadzu (Figura 15), modelo DTG-60H, em que seus principais componentes são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle de atmosfera do forno.

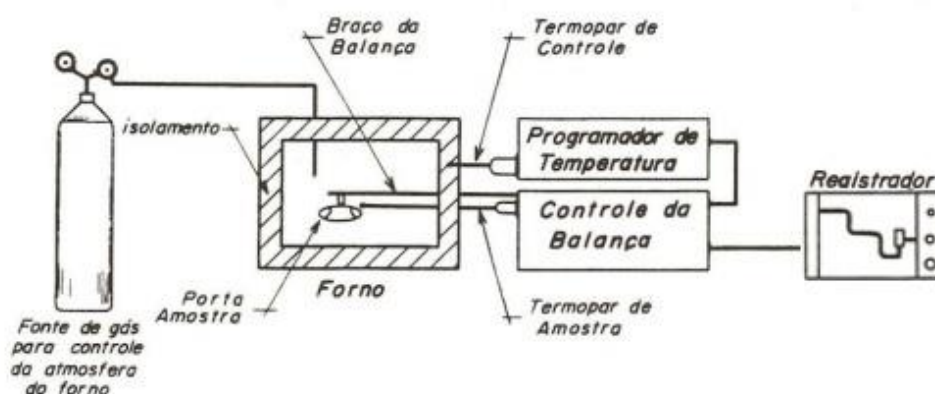
Figura 15 – Termobalança Shimadzu / DTG-60



FONTE: Autor, 2018.

Para as análises do adsorvente foi utilizado 8,9mg de amostra do material *in natura* e do biocarvão, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 27°C a 900°C e sob atmosfera inerte de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (gás nitrogênio). A figura 16 apresenta um diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico.

Figura 16 – Diagrama de equipamento de termogravimétrico genérico.



FONTE: DENARI, (2012).

4.3.2. Difração por Raio X (DRX)

A técnica de difração por raio X (DRX) tem como função determinar fases cristalinas e constitui uma importante ferramenta para identificação e quantificação

das proporções das várias espécies de minerais (A. P. F. Albers et al., 2002). Para análise da amostra foi utilizado um difratômetro de raio X Shimadzu (Figura 17), modelo XDR-6000 com tubo de raio X de 2kW (Cu), sistema operacional em Windows XP, com monocromador para alvo de cobre, sistema de esfriamento próprio (Cooler) e sistema de estabilização de energia e resfriamento exclusivo.

Figura 17 – Difratômetro de raio X (Shimadzu, modelo XDR-6000)



FONTE: Autor, 2018.

Para análise do material adsorvente (biocarvão) foi utilizada radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15406\text{nm}$, com utilização de cristal monocromador), com varredura de $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, para visualizar os picos de difração e passo da amostragem de $0,02^\circ$ com taxa de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4. Análises Imediatas

A realização das análises imediatas (teor de cinzas, teor de umidade, teor de material volátil e teor de carbono fixo) tem como objetivo classificar o biocarvão quanto à sua origem e seu destino de uso. Para este trabalho, foram realizadas apenas a análise do teor de cinzas e umidade, uma vez que estes são uns dos principais fatores que influenciam na capacidade de adsorção do adsorvente. As determinações analíticas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA/UFAL).

4.4.1. Teor de Umidade (%Umidade)

O teor de umidade presente no material é um dos componentes críticos, pois quanto mais elevados for maior serão os custos de produção e transporte, além de prejudicar o armazenamento, uma vez que pode ocasionar a proliferação de fungos e a degradação do material (TEIXEIRA, et al., 2011).

Os ensaios foram realizados em triplicatas e adaptado do método segundo as normas da ABNT NBR 8112/86 (Associação Brasileira de Normas e Técnicas – ABNT, 1986). As amostras foram previamente trituradas e classificadas em uma peneira com malha de 35 Mesh, onde com o auxílio de uma balança semi-analítica pesou-se 1g do biocarvão em um cadinho de porcelana sem tampa, previamente calcinado, arrefecido e pesado, em seguida colocado em uma estufa a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos, e então retirado da estufa transferindo-o para um dessecador para resfriamento até atingir a temperatura ambiente e não haver alteração na medição, por fim a massa seca (M_{seca}) foi mensurada para realização do cálculo de teor de umidade de acordo com a equação 08.

$$\%Umidade = \left(\frac{M_{inicial} - M_{seca}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (8)$$

4.4.2. Teor de Cinzas (%Cinzas)

O teor de cinzas depende da composição do precursor, tendo variações significativas para diferentes materiais (LIMA, E., 2016). Baixos teores de cinzas favorecem o processo de pirólise, uma vez que não necessita de limpezas frequentes diminuindo então a corrosão em equipamentos metálicos.

A determinação do teor de cinzas foi realizada através do método segundo as normas da ABNT NBR 8112/86 (Associação Brasileira de Normas e Técnicas – ABNT, 1986). As análises foram realizadas em triplicatas, sendo pesado 1g de biocarvão ausente de umidade, em uma balança semi-analítica e transferida para um cadinho de porcelana sem tampa, previamente seco e tarado. Em seguida os cadinhos foram colados na mufla previamente aquecida a $700\pm 10^{\circ}\text{C}$ por 6 horas, logo após os cadinhos foram colados em um dessecador até atingirem temperatura ambiente e então mensurado sua massa final. O cálculo para determinação do percentual de

cinzas foi realizado a partir da massa inicial ($M_{inicial}$) e final (M_{final}) do biocarvão, utilizando a equação 09 a seguir:

$$\%Cinza = \left(\frac{M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (9)$$

4.4. Obtenção da curva espectrofotométrica para Azul de Metileno

Uma curva de calibração foi construída para medir a concentração de azul de metileno à saída da coluna de adsorção para validação do método analítico, uma vez que segundo a Lei de Beer as intensidades da radiação incidente e emergente podem ser relacionadas com as concentrações do material presente na solução, no qual em 1852 observou a relação entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz, isto é, a absorvância é diretamente proporcional à concentração molecular de uma espécie adsorvente (BATISTA, 2014).

Logo, foi preparado uma solução estoque com concentração de 100mg. L⁻¹ de azul de metileno e a partir desta, realizado diluições entre 0,1mg. L⁻¹ e 1mg. L⁻¹ para leitura de suas respectivas absorvâncias. As leituras foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA), em um espectrofotômetro UV – Visível (Figura 09), modelo Shimadzu UVmini – 1240, no comprimento de onda de 665nm que corresponde a máxima adsorção para o azul de metileno.

4.5. Realização das corridas experimentais

Foram realizadas corridas experimentais para análise de adsorção em coluna de leito fixo e determinação da vazão de alimentação bem como a altura do leito (massa do adsorvente), além do tamanho da partícula. A tabela 05 apresenta as variáveis determinadas de forma preliminar para cada adsorvente.

Tabela 05 – Lista de experimentos

Adsorvente	m (g)	dp (mm)	Q (mL.min ⁻¹)
Biocarvão	7,2	< 0,42	9±1
Carvão vegetal comercial	12,6	<0,42	9±1

FONTE: Autor, 2018.

Onde, m é a massa em gramas (g), dp é o diâmetro de partículas em milímetros (mm), e Q é a vazão volumétrica em mililitros por minutos (mL.min⁻¹).

A coluna de leito fixo (Figura 18) contendo as massas descritas na tabela 05 e 9cm de altura, foi alimentada pela parte inferior com uma solução de 20mg. L⁻¹ de azul de metileno, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Figura 18) de marca WATSON MARLOW, modelo SCI-Q 323.

Figura 18 – Coluna de Leito Fixo: A) Saída da coluna; B) Entrada da coluna; C) Bomba peristáltica e D) adsorbato



FONTE: Autor, 2018.

Sendo o comportamento de adsorção do soluto sobre o adsorvente representado pelas curvas de *breakthrough* (curva de ruptura), que é expressa em termos de concentração normalizada (C/C_0 – razão entre a concentração do soluto à saída da coluna e a concentração de soluto à entrada) em função do tempo (t) ou em função do volume de efluente (V_{ef}), onde pode ser calculado pela equação 10 (OLIVEIRA, 2009).

$$V_{ef} = Q \cdot t \quad (10)$$

Foram coletadas amostras do azul de metileno tratado em intervalos de tempos regulares para análises em espectrofotômetro para determinação de sua concentração no instante de tempo selecionado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Houve a necessidade de investigação das propriedades físico-químicas do adsorvente *in natura* para verificação dos parâmetros a serem utilizados no processo de pirólise, bem como seu rendimento no processo de pirólise e a caracterização do biocarvão produzido a partir do material *in natura*. Além disso, os dados obtidos através do experimento de adsorção em coluna de leito fixo serão tratados e aplicados nos modelos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan, os quais são os modelos mais comuns e frequentemente utilizados para adsorção em coluna de leito fixo.

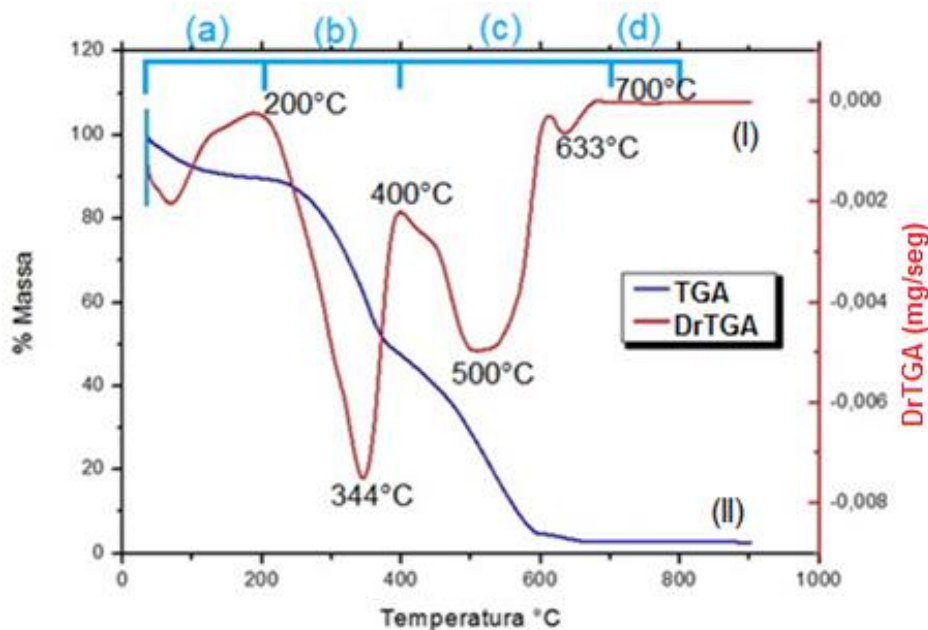
5.1. Análises Termogravimétricas TGA e DrTGA

O gráfico da perda de massa em função da temperatura, curva (I), e o gráfico da análise térmica diferencial em função da temperatura, curva (II), são demonstrados na figura 19, tendo como objetivo de estudo a constatação de níveis de perda de massa, bem como suas transformações de fases, determinadas respectivamente através da análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DrTGA) em função da temperatura (LIMA, R., 2017).

Através do estudo de comportamento térmico da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, Figura 19, observa-se que há perda acentuada de massa concentrada na faixa de 200 a 600°C, sendo aplicável ao processo de pirólise de biomassas encontradas segundo Lora & Venturini, (2012)., tendo formação de biocarvão a partir dos 500°C. No qual nas regiões: (a): até 200°C – ocorrem a primeira e segunda fase do processo pirolítico com eliminação de toda água presente na biomassa; (b): 200°C a 400°C – terceira e quarta fase onde ocorre a degradação da hemicelulose e da celulose; (c): 400°C a 600°C – início da quinta fase, onde ocorre a degradação da lignina, componente mais estável, com maior intensidade entre 450°C e 550°C, sendo o último componente a degrada-se e (d): 600°C a 700°C – final da quinta fase onde desenvolve-se o término da carbonização e o início da gaseificação do biocarvão (BRITO et.al. 2006).

Figura 19 – Gráfico das curvas termogravimétricas do *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville in natura.

FONTE: Autor, 2018.



Através da análise termogravimétrica (TGA) do material *in natura* foi possível determinar a temperatura de 700°C como sendo a mais apropriada, visando a conversão completa do biocarvão a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville utilizando o processo de pirólise. Além de sugerir uma ordem de 10 a 20% na amostra de biomassa analisada.

5.2. Rendimento do processo de pirólise

Foi realizado através do balanço de material a quantificação do rendimento dos produtos obtidos por pirólise, a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, utilizando 700°C como temperatura final do processo. A Tabela 06 apresenta os resultados obtidos na determinação dos rendimentos.

Tabela 06: Rendimentos dos produtos de pirólise

Produto	<i>Stryphnodendron adstrigens (Mart) Coville</i> 700°C
Biocarvão (%)	38,22±0,03
Bio-óleo (%)	26,49±0,03
Gases não condensáveis (%)	35,29±0,03

FONTE: Autor, 2018.

Segundo Rodrigues et al., (2011), a decomposição térmica da celulose conduz principalmente à formação de gases voláteis, enquanto a decomposição da lignina resulta na formação de produtos sólidos. Os resultados obtidos demonstram que houve maior produção de produtos sólidos (38,22%), em contrapartida ocorreu também grande produção de gases não condensáveis (35,29%), os quais, estão consonantes segundo Bridgwater (2004), o qual enfatiza que o rendimento pirolítico em condições operacionais de carbonização podem resultar patamares de 35% de produção para biocarvão, 35% gases e 30% para bio-óleo.

5.3. Caracterização do Biocarvão

Foi realizada a caracterização do biocarvão visando a investigação das propriedades físico-químicas e as condições necessárias para aplicação no processo de adsorção do azul de metileno. Sendo realizadas as análises imediatas (teor de umidade e teor de cinzas), análise termogravimétrica do biocarvão (TGA/DrTGA) e análise de difração por raio X (XDR), e os resultados obtidos estão expostos a seguir.

5.3.1. Análises Imediatas

Na tabela 07 serão apresentadas as quantificações dos teores de umidade e cinzas da amostra do biocarvão, sendo praticada uma incerteza de $\pm 0,03$ na determinação de rendimento.

Tabela 07: Análise imediata do biocarvão

Análise	Biocarvão
Umidade (%)	1,99±0,03
Cinzas (%)	3,22±0,03

FONTE: Autor, 2018.

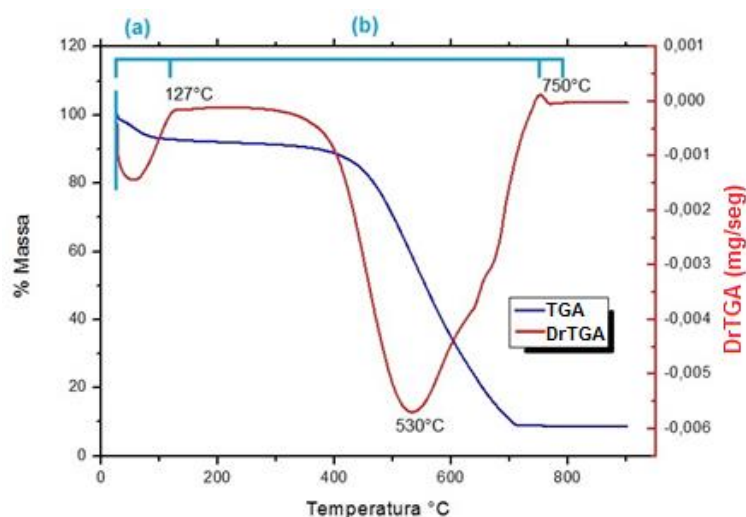
A análise demonstra baixo teor de umidade (1,99%) presente no biocarvão, um fator positivo visto que a eficiência de adsorção de moléculas orgânicas diminui à medida que o teor de umidade aumenta, devido à presença de moléculas de água nos poros, ou seja, quanto menor o teor de umidade maior a quantidade de poros disponíveis para adsorção (SILVA, 2018).

Observa-se também que o teor de cinzas (3,22%) obtido foi baixo, outro fator positivo visto que as cinzas são resíduos presentes após a combustão. Segundo Clark (2010), as cinzas presentes no material adsorvente têm, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, uma vez que devido ao seu caráter hidrofílico, tende adsorver água reduzindo a adsorção do adsorbato em questão.

5.3.2. Análise termogravimétrica do biocarvão

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada para monitorar o perfil do biocarvão produzido a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville após a pirólise. A Figura 20 apresenta a análise termogravimétrica do biocarvão produzido em temperatura final de 700°C.

Figura 20 – Curva termogravimétrica do biocarvão de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville.



FONTE: Autor, 2018.

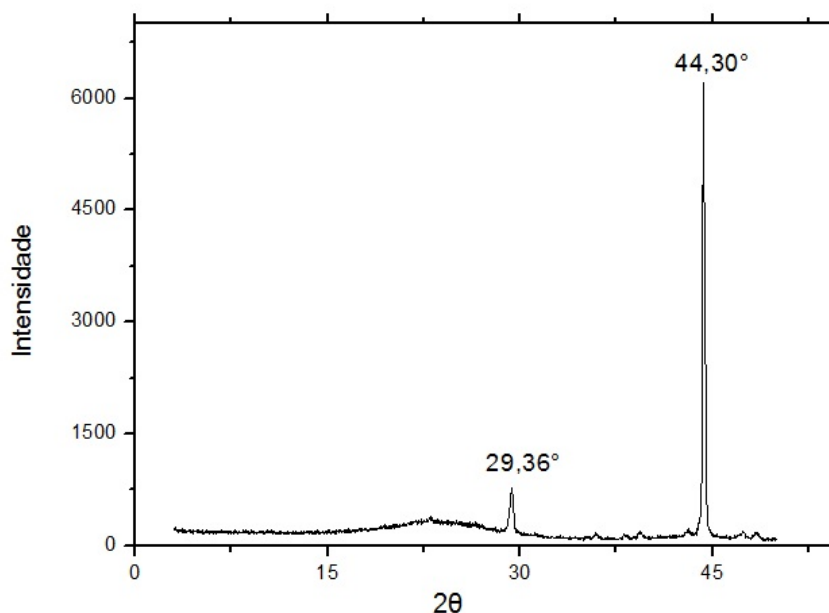
Pode-se observar pelas análises térmicas que há perda de massa acentuada em aproximadamente 400°C, também é possível constatar que nesta faixa de temperatura ainda há a presença de lignina indicando que a pirólise não ocorreu completamente, possivelmente devido à um baixo vácuo gerado na linha de passagem de gases, ou mesmo devido a uma geometria que não facilita o

escoamento de gases a partir do reator onde foi realizado a pirólise – saída de gases ortogonais que se distribui em toda seção transversal do reator. (MOZART et al., 2014)

5.3.3. Difração por Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X foi realizada com o intuito de facilitar a verificação da identidade do biocarvão produzido por pirólise. O perfil de difração por raios X da amostra de biocarvão produzido a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville sem tratamento são apresentados na Figura 22.

Figura 21 – Difrátogramas do biocarvão de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville



FONTE: Autor, 2018.

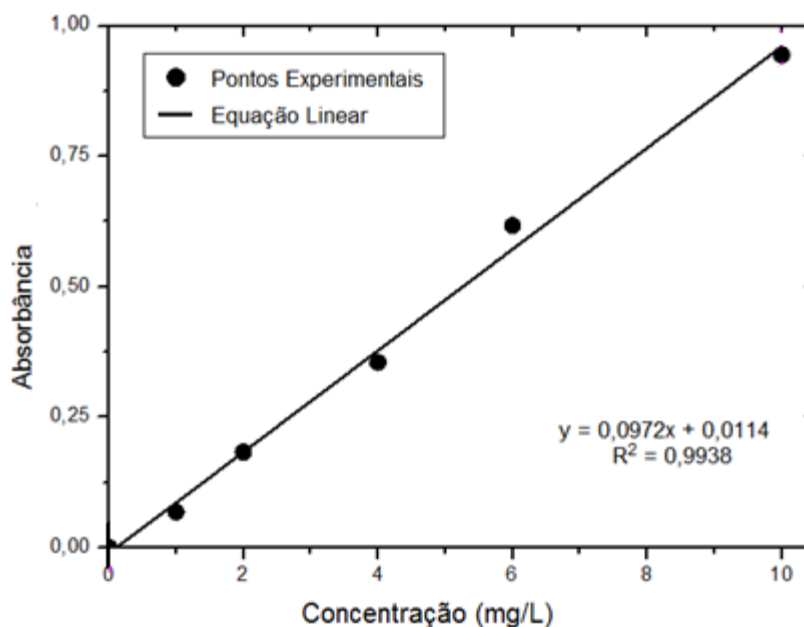
Foi identificado a presença de dois picos referentes às fases cristalinas de compostos inorgânicos, o qual as bandas centradas em $29,36^\circ$ e $44,30^\circ$ podem ser atribuídas a presença de calcita (CaCO_3) e sílica (SiO_2), respectivamente como materiais majoritários (ANGELO, 2014). Isso se deve, possivelmente, devido à presença de impurezas minerais na fibra do *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville.

5.4. Curva espectrofotométrica para azul de metileno

Foi realizada uma curva espectrofotométrica (Figura 20), obtida através das análises das diluições realizadas a partir da solução estoque do corante azul de

metileno a 1000mg.L^{-1} , para quantificação da real concentração do efluente a ser utilizado como adsorbato e em contato com o biocarvão como adsorvente.

Figura 22 – Curva analítica padrão do azul de metileno



FONTE: Autor, 2018.

Segundo a Lei de Lambert-Beer (1870) a concentração do azul de metileno pode ser obtido através da equação 11:

$$C = \frac{(Abs - 0,0114)}{0,0972} \quad (11)$$

Onde C é a concentração do azul de metileno em mg. L^{-1} , e Abs é a medida de absorbância.

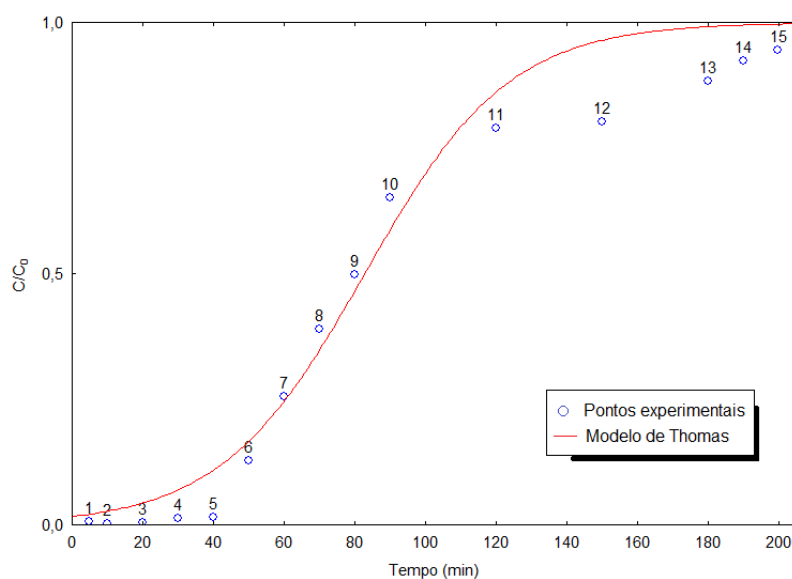
5.5. Determinação do ponto de ruptura

Para determinação da curva de ruptura da adsorção utilizando coluna de leito fixo, foi utilizada a modelagem matemática de acordo com os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Yan. Todos os gráficos foram produzidos com o auxílio do software STATISTICA 7.0.

5.5.1. Aplicação do modelo de Thomas (1944)

Com o auxílio do software e aplicando a equação 02 com base nos dados obtidos em experimento com o biocarvão produzido a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, aplicou-se a modelagem matemática para ajuste dos dados ao modelo de Thomas. A Figura 23 apresenta a curva de ruptura de acordo o modelo aplicado.

Figura 23 – Ajuste do Modelo de Thomas à Curva de Ruptura.



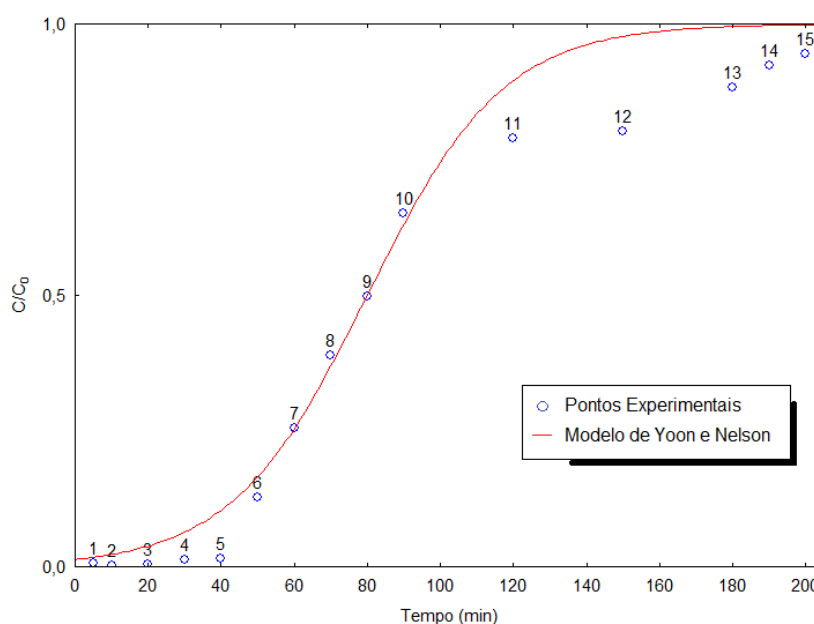
FONTE: Autor, 2018.

Os dados experimentais se ajustaram ao modelo, obtendo um coeficiente de correlação (R^2) de 0,98203 e observa-se também que a curva de ruptura se adequa ao modelo tendo pontos próximos a curva até o ponto limite de operação. Desta forma, o modelo sugere que as condições utilizadas no experimento (massa de 7,2g; vazão alimentar de 9 ± 1 mL/min e diâmetro de partícula inferior a 0,42mm) são adequadas e o leito atinge sua saturação após 120min.

5.5.2. Aplicação do modelo de Yoon-Nelson (1984)

Também com o auxílio do software e aplicando a equação 03 com base nos dados obtidos em experimento de adsorção com biocarvão aplicou-se a modelagem matemática para observação dos comportamentos dos dados em relação ao modelo de Yoon e Nelson. Os dados podem ser visualizados no gráfico representado na Figura 24.

Figura 24 – Ajuste do Modelo de Yoon e Nelson à Curva de Ruptura.



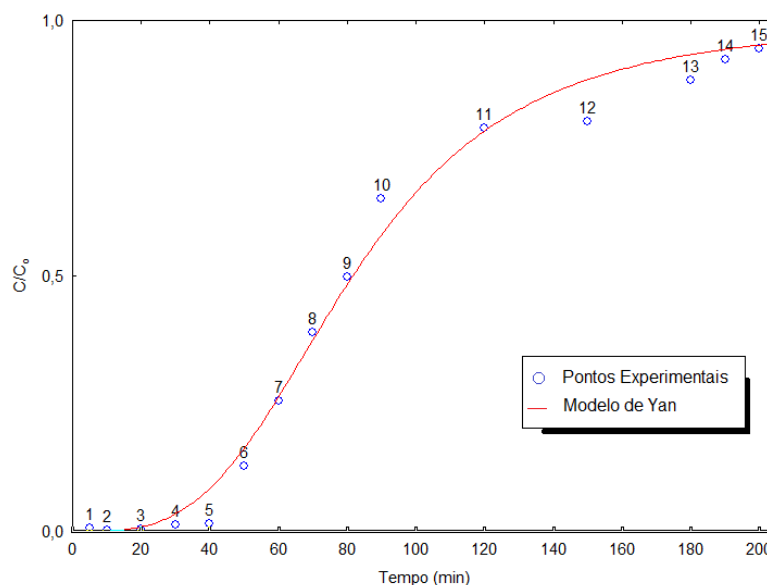
FONTE: Autor, 2018.

A aplicação do modelo de Yoon e Nelson teve como objetivo a obtenção do tempo de 50% de saturação do leito (τ) e a capacidade total (q_{YN}). Os dados obtidos através da adsorção se adequam ao modelo, tendo coeficiente de correlação (R^2) de 0,98093 a curva de ruptura melhor se ajusta no intervalo do breaking point ao limite de operação, atingindo saturação no leito após 90min. Nota-se que os valores de coeficiente de correlação (R^2) obtidas pelo modelo em questão foram valores próximos, isso se deve ao fato de que os modelos de Yoon-Nelson e Thomas são matematicamente análogos, deferindo apenas no significativo das constantes envolvidas.

5.5.3. Aplicação do modelo de Yan

Ainda utilizando o software STATISTICA 7.0 e aplicando a equação 04, foi aplicado a modelagem matemática com base nos dados obtidos na adsorção em coluna para observação dos comportamentos dos dados em relação ao modelo de Yan, esses resultados podem ser observados no gráfico da Figura 25.

Figura 25 – Ajuste do Modelo de Yan à Curva de Ruptura.



FONTE: Autor, 2018.

O modelo de Yan foi o que melhor ajustou os dados para a adsorção, apresentando maior valor de coeficiente de correlação (R^2). Além disso, teve o comportamento de dados esperado visto que houve melhor ajuste nos pontos iniciais e finais da curva de ruptura quando comparados ao do modelo de Thomas.

Os parâmetros das análises realizadas a partir dos dados de modelagem matemática foram obtidas de acordo com as equações 03 a 05 sendo assim, possível obter outras características do leito fixo. A Tabela 08 apresenta os parâmetros referentes aos modelos utilizados.

Tabela 08: Parâmetros dos modelos de Curva de Ruptura.

Modelos	Parâmetros	R^2
Thomas	$q_{\text{máx}} = 0,213645$ $K_{\text{TH}} = 0,024392$	0,98178
Yoon-Nelson	$q_{\text{YN}} = 1,897244$ $K_{\text{TH}} = 0,053728$	0,98093
Yan	$q_{\text{Y}} = 0,003427$ $a = 3,339545$	0,99466

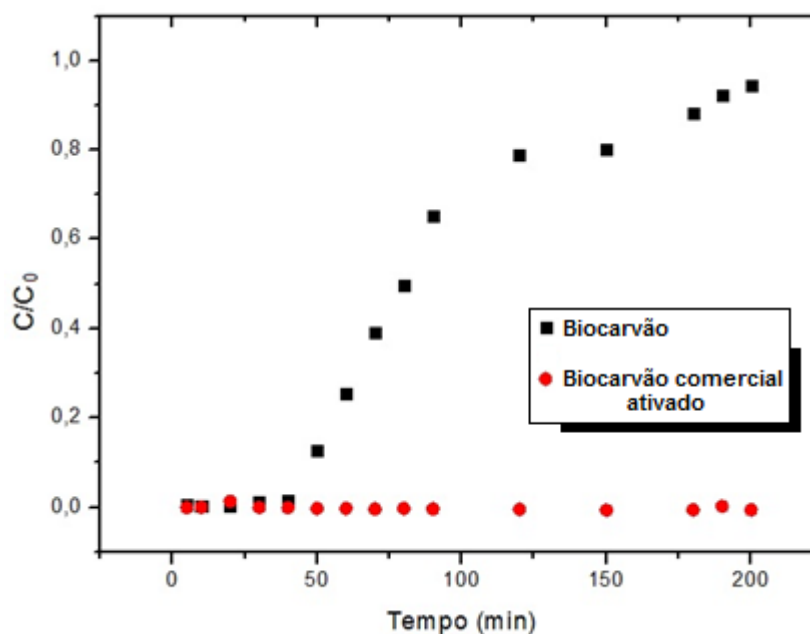
FONTE: Autor, 2018.

5.6. Teste de adsorção do biocarvão produzido *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville versus biocarvão comercial ativado

Foi realizado o teste do potencial adsorptivo do biocarvão produzido a partir do *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville frente a adsorção do carvão vegetal comercial ativado, em coluna de leito fixo com ambos os biocarvões em mesmas condições operacionais. O objetivo do teste de adsorção foi a verificação da eficácia do biocarvão frente o carvão comercial para a viabilização da produção do biocarvão.

O carvão vegetal comercial ativado foi originado a partir do endocarpo do coco dendê (*Elaeis guineenses*) com granulométrica inferior a 0,42mm, e sua massa utilizada na coluna de adsorção foi de 7,2g. A Figura 26 apresenta o gráfico do teste do potencial adsorptivo do biocarvão frente ao carvão vegetal comercial ativo.

Figura 26 – Teste de adsorção do biocarvão produzido a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville frente ao carvão vegetal comercial ativado



FONTE: Autor, 2018.

Através do gráfico é possível identificar o ponto de ruptura do biocarvão produzido a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville, no qual ocorre após 100 minutos, tendo poder adsorptivo em até 70% de remoção do corante azul de metileno, no mesmo gráfico observa-se que os pontos experimentais para adsorção do carvão vegetal comercial ativado permanecem constante com pequenas variações, mas não atinge o *breakthrough* no tempo final de corrida em coluna de leito fixo.

6. CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho proporcionou a produção e o estudo de adsorção por biocarvão produzido a partir do material *in natura* de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville no qual foi possível determinar 700°C como temperatura final adequada para o processo pirolítico, uma vez que nesta temperatura houve a conversão completa para biocarvão. O mesmo apresentou baixos teores de cinzas e umidade sendo um indicador de potencialidade adsortiva, além disso através da análise por difração de raio X (DRX) constatou-se a presença de apenas dois picos identificados a partir de suas bandas como calcita (CaCO_3) e sílica (SiO_2).

As curvas de rupturas utilizadas como modelagem matemática para adsorção de coluna de leito fixo se ajustaram de modo satisfatório aos pontos experimentais do biocarvão como adsorvente, visto que o biocarvão produzido apresentou resultados satisfatórios para remoção do corante azul de metileno nas condições estudadas, sendo obtido o tempos de saturação superiores a 100 minutos, e tendo melhor fator de correlação o modelo de Yan, fato coerente com a literatura, que este modelo minimiza os erros em relação aos pontos iniciais e finais da curva de ruptura em curtos e longos tempo de operação.

Com relação ao teste de adsorção do biocarvão da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville frente ao carvão vegetal comercial ativado em até 70% de remoção do corante azul de metileno foi promissor, mantendo-se o mesmo intervalo de 100 minutos, no entanto o biocarvão comercial ativado nas condições utilizadas não atingiu a saturação durante o tempo de operação. Sendo necessária a aplicação de outras condições de teste para possibilitar uma adsorção mais eficaz e comparativa, tais como ativação do biocarvão produzido, diminuição da vazão alimentar do leito, aumento da massa do adsorvente e altura da coluna.

Em geral, é possível sugerir a produção do biocarvão a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville a ser utilizado como material adsortivo para tratamento de efluentes contendo o corante azul de metileno e/ou moléculas similares, como: antipsicóticos; anti-histamínicos e antissépticos.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros é apresentado como sugestão:

- Análises imediatas completas;
- Avaliação do potencial dessortivo do material;
- Estudo de novos parâmetros para adsorção em coluna de leito fixo: altura, massa e vazão da coluna.
- Utilização de efluentes reais para avaliação com moléculas fármacos: antipsicóticos; anti-histamínicos e antissépticos;
- Caracterização do biocarvão a partir das seguintes análises: Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX) e espectroscopia de adsorção no infravermelho (FTIR).
- Ativação do biocarvão produzido a partir da fibra de *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. carvão Vegetal – Análise Imediata. NBR-8112 (MB1857). Outubro 1986.

ALBERS, A. P. F; MELCHIADES, F. G; MACHADO, R; BALDO, J. B; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X – Cerâmica 48 (305) Jan/Fev/Mar, 2002.

ANGELO, Liliam Cristina. Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos / Liliam Cristina Angelo. – Curitiba, 2014. 121 f.: il.; tabs. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

BARBOSA, Felipe Duarte Soares. Estudo de adsorção do azul de metileno utilizando casca de sururu (*Mytella Falcata*) em leito fixo. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2017.

BASU, Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Desing and Theory. Burlington: Ed. Elsevier, 2010.

BATISTA, T. S. Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente. 2014. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

BATTESTIN, Vania; MATSUDA, Luis Katsumi. Fontes e Aplicações de taninos e tanases em alimentos. Alimentos e Nutrição, Campinas, v. 15, n. 1, p.63-72, out. 2004.

BHATNAGAR, A. and SILLANPAA, M. (2010) Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment - A Review. Chemical Engineering Journal, 157, 277-296.

BORGES FILHO, H. C.; FELFILI, J. M. Avaliação dos níveis de extrativismo da casca de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] no Distrito Federal, Brasil. Revista Árvore, Viçosa, v. 27, n. 5, p. 735-745, 2003.

BRASIL. Programa nacional de plantas medicinais e fitoterápicos. Brasília: Ministério da Saúde, 2018. Disponível em: <<http://portalms.saude.gov.br/acoes-e-programas/programa-nacional-de-plantas-medicinais-e-fitoterapicos-ppnmpf/plantas-medicinais-e-fitoterapicos-no-sus>> acesso em: 03/10/2018.

BRIDGEWATER, A.V. Review of thermochemical biomass conversion. United Kingdom: N. p.76, 1991.

BRIDGWATER, A.V. Biomass Fast Pyrolysis. Thermal Science: Vol. 8 (2004), No. 2, pp. 21-49

BRITO, J.O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. In: Documentos Florestais. Piracicaba, SP: IPEF,1990.14p.

BRITO, José Otávio; NIVALDO GÁRCIA, José; BORTOLETTO, Geraldo; DAS CHAGAS PESSOA, Antonio Maria; MÜLLER DA SILVA, Paulo H. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorreificação CERNE, vol. 12, núm. 2, abril-junho, 2006, pp. 182-188 Universidade Federal de Lavras. Lavras, Brasil

BURGOS, P. C; VILAR, O. M. Sorção e condutividade hidráulica de alguns solos da Cidade de Salvador - BA a partir do ensaio de infiltrabilidade do método MCT. IV COBRAE 2005 – Conferência Brasileira sobre Estabilidade de Encostas – Salvador/BA.

CAMPOS, Ana Carolina Maiole. Biocarvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição das qualidades pela espectroscopia NIR. 2008. 118p. Dissertação (Mestrado em ciências e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, MG.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. Separação de mistura por adsorção: Os fundamentos ao processamento em escala comercial. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Não paginado.

CICB, Centro das indústrias de curtumes do Brasil. Exportações Brasileiras de Couro e de Pele. Edição Brasil, volume único, p. 7, 2017.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CLARK, H.L.M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG.

COELHO, J. M.; ANTONIOLLI, A. B.; SILVA, D. N.; CARVALHO, T. M. M.; PONTES, E. R. J. C.; ODASHIRO, A. N. O efeito da sulfadiazina de prata, extrato de ipê-roxo e extrato de barbatimão na cicatrização de feridas cutâneas em ratos. Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgia, Rio de Janeiro, v. 37, n. 1, p. 45-51, 2010.

DE MELLO, J.P.; PETEREIT, F.; NAHRSED, A. Flavan-3-ols and prodelpinidins from *Stryphnodendron adstringens*. Phytochemistry, v.441, p.807-813, 1996.

DENARI, Gabriela Bueno. Princípios e aplicações de análise térmica/org. Por Gabriela Bueno Denari e Eder Tadeu Gomes Cavalheiro – São Carlos: IQSC, 2012. 40p.

DIAS, S. E. V. et al., Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de franca: uma análise considerando as novas exigências internacionais. v. 07, nº 2, p. 49-66, JUL-DEZ, 2014. Revista Eletrônica “Diálogos Acadêmicos” (ISSN: 0486-6266)

FURLAN, F.R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. 2008. 151f. Dissertação (Mestrado) Centro Tecnológico, Departamento de engenharia química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GOULART, Selma Lopes; MORI, Fábio Akira; RIBEIRO, Alessandra de Oliveira; COUTO, Allan Motta; ARANTES, Marina Donária Chaves; MENDES, Lourival Marin.,

Análises químicas e densidade básica da madeira de raiz, fuste e galho de barbatimão [(*Stryphnodendron adstringens*) Coville] de bioma cerrado. Cerne, Lavras, v. 18, n.1, p.59-66, jan./mar. 2012.

GUTTERRES, M. Desenvolvimento Sustentável em Curtumes. Foz do Iguaçu: UFRG, 2003. XVI Encontro Nacional da ABQ TIC. Disponível em: <<https://www.ppgeq.ufrgs.br/projetos/curtumes/Arqs/Gutterresigua%e7uN2.pdf>> Acesso em: 06/08/2018.

JAIME, F. K. L. Avaliação de tratamentos térmicos e químicos na preparação de biocarvão ativado a partir de borra de café na adsorção de cafeína em meio aquoso. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Belo Horizonte, 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUBD-ARRLL7>> Acesso em: 10/08/2019.

LARCHER, W. Ecofisiologia vegetal. São Paulo: Rima, 2000. 531p.

LEKHA, P. K.; LONSANE, B. K. Production and application of Tannic Acyl Hydrolase: State of the art. *Advances in Applied Microbiology*, v. 44, 1997.

LIMA, E.L. Produção e caracterização de fibras naturais de carbono ativadas para adsorção de fenol presente em solução aquosa usando coluna de leito fixo e banho finito. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

LIMA, R. S. D., Adsorção do azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do Ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) reativado por reação de Fenton / Renata Silva de Lima. – 2017. 76 f.: il. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.

LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. Biocombustíveis. Vol. 1. Interciência, São Paulo, 2012.

LORENZI, Harri. " Árvores Brasileiras Manual de Identificação e Cultivo de Plantas arbóreas Nativas do Brasil". Vol. I. Editora Plantarum, Nova Odessa, São Paulo, 1992, p.188.

LORENZI, Harri. Árvores brasileiras. Editora Plantarum, Nova Odessa, São Paulo, 1992. p. 373.

MARTINEZ, F. L. Taninos Vegetais e suas aplicações. Universidade de Havana/Cuba. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Outubro de 1996.

MEIRA, M. R; CABACHINA, C. D; FIGUEIREDO, L. S. D; MARTINS, E. R., Barbatimão: Ecologia, produção de tanino e potencial sócio econômico na região norte mineira. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v. 9, N. 16; p. 466. 2013.

MERCADANTE, Mauricio. Flora do Cerrado: Fabaceae – Mimosideae – *Stryphnodendron adstringens*, 2010. <<https://www.flickr.com/people/mercadanteweb/>> Acesso em: 27/08/2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Monografia da espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville (Barbatimão), Brasília. 2014.

MOZART, D. B; KRAUSE, L. C; FRANCESCHI, E., DARIVA, C. 2014, Aproveitamento de resíduos da fibra de coco verde, palha de cana-de-açúcar e borra de café para produção de bio-óleo via pirólise – n.16; Semana de pesquisa da Universidade Tiradentes “Ciência e Tecnologia para um Brasil sem Fronteiras”.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al., ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta. Dendroenergia: Fundamentos e aplicações/Luiz Augusto Horta Nogueira, Electo Eduardo Silva Lora. 2ed. – Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

OLIVEIRA, Paula Sofia Almeida. Remoção do azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada. Teste (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Porto 2009.

ROCHA, Allani Christine Monteiro Alves da. Estudo da remoção de corantes em colunas de leito fixo utilizando como adsorventes quitosana e escama de peixe. 2011. 107f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2011.

RODRIGUES, T. O; ROUSSET, P; DO VALE, A. T; BROUST, F. Bio-óleo: Uma alternativa para valorização energética da biomassa. Revista Brasileira de Energia, v17, n2, 2º semestre, 2011. p39-56.

RUTHVEN, M. D. Encyclopedia of separation technology. New Your: John Wiley & Sons, 1997.

SÁNCHEZ, C. G.; CAMPO, E. R. B. Tecnologia da Gaseificação: Pirólise de Biomassa. Cap. 5. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.

SILVA, Francisco Raimundo da. Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno. / Francisco Raimundo da Silva. – Araraquara: [s.n.], 2018 107 f.: il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

SILVA, R. T. S; DERVANOSKI, A; HAUPENTHAL, L. D; DE SOUZA, S. M. A. G. U; DE SOUZA, A. A. U; LUZ, C. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. Eng Sanit Ambient. V.20 n.4. p653-663 – Out/dez 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_issues&pid=14134152&lng=pt&nrm=iso> Acesso em: 10/08/2018.

SIMÓN, B. F.; CADAHIA, E.; CONDE, E. Evolution of phenolic compounds of spanish oak wood during natural seasoning. First results. Journal of Agricultural Food Chemistry, v.47, p.1687-1694, 1999.

SONOBE, Henrique Gamon. Remoção de microcistina por filtros de biocarvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento / Henrique Gamon Sonobe; orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha. São Carlos, 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

TEIXEIRA, A; MARQUES R; SIQUEIRA M. e SIQUEIRA V. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). CERNE. 17 (2): 267-273, 2011. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=74418601015>> Acesso em: 30/08/2018

TEIXEIRA, M.L.; SOARES, A.R.; SCOLFORO, J.R.S. Variação do teor de tanino da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens Mart. Coville*) em 10 locais de Minas Gerais. *Cienc. Prat.*, v.14, p.229-232, 1990.

THOMAS H. C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, v 66, p. 1664-1666, 1944.

VASQUES, E. C. Adsorção do corante amarelo crepúsculo (sunset yellow ins 110) presente em efluente da indústria de refrigerante: estudo em batelada e coluna de leito fixo. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/35939>> Acesso em: 10/08/2018.

YAMAN, Serdar. (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion and Management*. v35. p651-671. 10.1016/S0196-8904(03)00177-8.

YAN, G.; VIRARAGHAVANT, T.; CHEN, M., A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, v. 19, nº 1, p. 25-43, 2001.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H., Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *Am Ind Hyg Assoc J*, v. 45, p. 509-16, 1984.