



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PPGEQ** UFAL  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química

KLEBER JEAN LEITE DOS SANTOS

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO AGENTE  
ADSORVENTE DO BIOCÁRVÃO OBTIDO A PARTIR DA *Syagrus oleracea* E  
*Wodyetia bifurcata***

Maceió  
2017

---

KLEBER JEAN LEITE DOS SANTOS

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO AGENTE  
ADSORVENTE DO BIOCARVÃO OBTIDO A PARTIR DA *Syagrus oleracea* E  
*Wodyetia bifurcata***

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química da  
Universidade Federal de Alagoas  
como requisito à obtenção do título  
de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho  
Co-orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió  
2017

---

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecária Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante – CRB: 1664

S237p Santos, Kleber Jean Leite dos.  
Produção, caracterização e aplicação como agente adsorvente do biocarvão obtido a partir da *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata* / Kleber Jean Leite dos Santos. – 2018.  
93 f. : il. color., graf. tabs.

Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.  
Coorientador: João Inácio Soletti.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 76-89.  
Anexos: f. 92-93.

1. Carvão ativado. 2. *Wodyetia bifurcata*. 3. *Syagrus oleracea*. 4. Adsorção. 5. Azul de metileno. I. Título.

CDU: 66.095



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PPGEQ** UFAL  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química

## ATA DA 102ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Em sessão pública, às 9 horas e 20 minutos do dia onze de setembro do ano de dois mil e dezessete, na sala de aula do PPGEQ, foi iniciada a defesa da dissertação de mestrado de **Kleber Jean Leite dos Santos** tendo como título: “**Produção, caracterização e aplicação como agente adsorvente do biocarvão obtido a partir da *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata*”**, como requisito parcial para obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**. A Banca Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho (PPGEQ/UFAL – Orientadora), Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL – Coorientador), Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL- Examinador Interno), Profa. Dra. Tatiane Luciano Balliano (PPGEQ/UFAL- Examinadora Interna) e Prof. Dr. Édler Lins de Albuquerque (IFBA – Examinador Externo). O candidato fez a apresentação da dissertação em 48 minutos. A defesa foi encerrada às 12 horas e 30 minutos. Após o encerramento da defesa, em reunião confidencial, a Banca Examinadora, com base no Regimento Interno, decidiu por **aprovar** a dissertação de Mestrado, condicionada à realização das correções sugeridas pela banca e à entrega da versão final corrigida em um prazo de 60 dias. A concessão do título de Mestre está condicionada à entrega dos exemplares da dissertação no prazo acima estabelecido e da entrega do comprovante de submissão do artigo.

Em 11 de setembro de 2017.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho  
(PPGEQ/UFAL – Orientadora)

Prof. Dr. João Inácio Soletti  
(PPGEQ/UFAL - Coorientador)

Prof. Dr. Lucas Meili  
(PPGEQ/UFAL – Examinador Interno)

Profa. Dra. Tatiane Luciano Balliano  
(PPGEQ/UFAL – Examinadora Interna)

Prof. Dr. Édler Lins de Albuquerque  
(IFBA – Examinador Externo)

**Kleber Jean Leite dos Santos**  
(Mestrando PPGEQ)

*Exponho essa dedica àquele que  
sempre será o primeiro em meus  
pensamentos. Para você Filho.*

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me conceber a graça da vida e me guiar em minha jornada rumo à felicidade, além de ouvir e atender as minhas orações.

Exprimo eterna gratidão aos meus pais pela incansável crença no sucesso. Através da educação, me nortearam nas mais diversas situações da vida.

Ao Joaquim, meu filho, por existir.

A minha esposa, Flávia, por compartilhar e confiar no potencial, na torcida do crescimento humano e profissional.

Aos amigos e companheiros de Curso, pelos inesquecíveis e nostálgicos momentos que compartilhamos uma infinidade de atividades.

A família LASSOP por sempre acolher de forma tão amiga.

Ao corpo discente do CTEC pelo envolvimento com as atividades de pesquisa, além da distribuição da maior ajuda: a amizade.

Aos meus orientadores – Profª. Sandra Helena e Prof. João Inácio, pelo suporte, compreensão e, principalmente, por acreditar em minha capacidade e me estimular a desenvolver este trabalho.

Ao corpo docente da UFAL que direta ou indiretamente contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal.

Enfim, aos colegas e mestres que tive contato, quer seja no âmbito profissional, pessoal ou estudantil, obrigado pelas lições de convívio.

---

## RESUMO

O Brasil, por ser grande produtor de produtos agrícolas, tem um potencial de geração de biomassa extraordinário, com isso, se tem dado atenção a estudos sobre o potencial dessa matéria-prima. A comunidade acadêmica tem investigado sobre a grande capacidade adsortiva do biocarvão ativado como agente direto na remoção de compostos orgânicos de corpos d'água e na remoção de contaminantes presentes em efluentes. A produção de biocarvão ativado a partir do endocarpo das espécies *Syagrus oleracea* (catolé) e *Wodyetia bifurcata* (rabo-de-raposa) com uso dos endocarpos pode ser uma proposta proveitosa. Desta forma, foi investigado a partir de um sistema em banho finito a influência das variáveis: temperatura de pirólise (400, 500, 600 e 700°C), granulometria (0,635<0,300mm, 0,300<0,234mm e <0,234mm) e ativação química do biocarvão (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KOH) no processo de adsorção de solução de azul de metileno. Na comparação entre os biocarvões oriundos de cada biomassa, quanto ao seu potencial de adsorção, o biocarvão da *Syagrus oleracea* obteve um patamar de remoção de azul de metileno na ordem de 98%, frente a 83% do biocarvão da *Wodyetia bifurcata*. Foram realizadas caracterizações dos biocarvões por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Além de estudos da cinética (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem) e da isoterma de adsorção (Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson), onde foi revelado que ambos os materiais estudados possuem um atrativo potencial adsortivo, devido às características físico-químicas presentes.

**Palavras-chave:** biocarvão ativado, *Wodyetia bifurcata*, *Syagrus oleracea*, adsorção, endocarpo, azul de metileno.

---

## ABSTRACT

Brazil is a major producer of agricultural products, it has the potential to generate extraordinary biomass, and studies have been done on the potential of this raw material. The academic community has investigated the great adsorptive capacity of activated biochar as a direct agent in the removal of organic compounds from water bodies and the removal of contaminants present in effluents. The production of activated biochar from the endocarp of the species *Syagrus oleracea* (catolé) and *Wodyetia bifurcata* (rabo-de-raposa) with the use of the endocarp can be a useful proposal. In this way, the influence of the pyrolysis temperature (400, 500, 600 and 700°C), granulometry (0.635<0.300mm, 0.300 <0.234mm and <0.234mm) and chemical activation was investigated from a finite bath system (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH) in the adsorption process of methylene blue solution. In the comparison of the biochars from each biomass, the biocarbon of *Syagrus oleracea* obtained a level of removal of methylene blue in the order of 98%, compared to 83% of the biochar of *Wodyetia bifurcata*. Characterization of the biochars by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed. In addition to studies of kinetics (pseudo-first and pseudo-second order) and adsorption isotherm (Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson), it was revealed that both materials have an attractive adsorptive potential due to the physical-chemicals characteristics presents.

**Key words:** activated biochar, *Wodyetia bifurcata*, *Syagrus oleracea*, adsorption, endocarp, methylene blue.

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama dos processos de conversão energética da biomassa .....	14
Figura 2 – Fruto da <i>Syagrus oleracea</i> .....	15
Figura 3 - Fruto da <i>Wodyetia bifurcata</i> .....	16
Figura 4 – Descrição do processo de pirólise.....	18
Figura 5 – Diagrama ilustrando os métodos de ativação química e física.....	20
Figura 6 – Diagrama desobstrução dos poros.....	20
Figura 7 – Ilustração do processo de ativação química. ....	21
Figura 8 – Esquema dos tipos de poros presentes em um sólido poroso, a: poro fechado; b, c, d, e, f, g: poros abertos. ....	22
Figura 9 - Isotermas de adsorção.....	26
Figura 10 – Estrutura molecular do azul de metileno.....	29
Figura 11 – Obtenção dos frutos da <i>Syagrus oleracea</i> e da <i>Wodyetia bifurcata</i> . (A): Palmeira da <i>S. oleracea</i> ; (B): Frutos da <i>S. oleracea</i> ; (C): Palmeira da <i>W. bifurcata</i> ; (D): Frutos da <i>W. bifurcata</i> .....	33
Figura 12 – Despoldadora vertical.....	34
Figura 13 - Moinho de rolos.....	35
Figura 14 - Unidade de pirólise laboratorial.....	36
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. ....	36
Figura 16 - Biomassa e carvão de <i>S. oleracea</i> triturada. (A): Biomassa fragmentada; (B): Carvão entre 0,635<0,300mm; (C): Carvão entre 0,300<0,234mm; (D): Carvão com granulometria < 0,234mm.....	37
Figura 17 - Biomassa e carvão de <i>W. bifurcata</i> triturada. (A): Biomassa fragmentada; (B): Carvão entre 0,635<0,300mm; (C): Carvão entre 0,300<0,234mm; (D): Carvão com granulometria < 0,234mm.....	38
Figura 18 – Sequência de experimentos de adsorção. (A): Biocarvão; (B): Solução de azul de metileno; (C): Incubadora <i>Shaker</i> ; (D): Espectrofotômetro.....	39
Figura 19 - Balança termogravimétrica.....	40
Figura 20 – Calorímetro.....	41
Figura 21 – Espectrofotômetro de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier. ....	44
Figura 22 – Espectrofotômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	44
Figura 23 - Curvas termogravimétricas da <i>Wodyetia bifurcata in natura</i> .....	47

---

Figura 24 – Curvas termogravimétricas da <i>Syagrus oleracea in natura</i> . .....	48
Figura 25 – Espectro na região do infravermelho da <i>Syagrus oleracea in natura</i> .....	50
Figura 26 – Espectro na região do infravermelho da <i>Wodyetia bifurcata in natura</i> . .....	51
Figura 27 – Espectro na região do infravermelho dos biocarvões da <i>Wodyetia bifurcata</i> . .....	55
Figura 28 – Espectro na região do infravermelho dos biocarvões da <i>Syagrus oleracea</i> . .....	56
Figura 29 - % Remoção do corante X Tempo para três faixas granulométricas – <i>Syagrus oleracea</i> . .....	59
Figura 30 – % Remoção do corante X Tempo para três faixas granulométricas – <i>Wodyetia bifurcata</i> . .....	60
Figura 31 – % Remoção do corante X Tempo para quatro temperaturas – <i>Syagrus oleracea</i> . .....	61
Figura 32 – % Remoção do corante X Tempo para quatro temperaturas – <i>Wodyetia bifurcata</i> . .....	62
Figura 33 – % Remoção do corante X Tempo para três agentes ativantes – <i>Syagrus oleracea</i> . .....	63
Figura 34 – % Remoção do corante X Tempo para três agentes ativantes – <i>Wodyetia bifurcata</i> . .....	64
Figura 35 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (---) e pseudo-segunda ordem (---) do azul de metileno em três concentrações diferentes com o biocarvão da <i>Syagrus oleracea</i> . .....	65
Figura 36 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (---) e pseudo-segunda ordem (---) do azul de metileno em três concentrações diferentes com o biocarvão da <i>Wodyetia bifurcata</i> . .....	66
Figura 37 - Modelos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno no biocarvão da <i>Syagrus oleracea</i> em 4 diferentes temperaturas: 25°C (A), 40°C (B), 50°C (C) e 60°C (D). ..	67
Figura 38 - Modelos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno no biocarvão da <i>Wodyetia bifurcata</i> em 4 diferentes temperaturas: 25°C (A), 40°C (B), 50°C (C) e 60°C (D). .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos obtidos de acordo com o processo de pirólise.....	17
Tabela 2 – Resumo de trabalhos de pirólise.....	17
Tabela 3 – Composição dos endocarpos <i>in natura</i> .....	49
Tabela 4 – Análise imediatas dos endocarpos <i>in natura</i> .....	52
Tabela 5 – Rendimento os produtos de pirólise. ....	53
Tabela 6 – Poder calorífico dos biocarvões.....	54
Tabela 7 – Principais grupos funcionais dos biocarvões .....	56
Tabela 8 – Composição mineral dos biocarvões da <i>Syagrus oleracea</i> .....	57
Tabela 9 – Composição mineral dos biocarvões da <i>Wodyetia bifurcata</i> .....	57
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão da <i>Syagrus oleracea</i> .....	65
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão da <i>Wodyetia bifurcata</i> .....	66
Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para a <i>Syagrus oleracea</i> .....	68
Tabela 13 – Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para a <i>Wodyetia bifurcata</i> .....	69

---

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I .....	14
1. INTRODUÇÃO .....	10
CAPÍTULO II.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 BIOMASSA.....	13
2.1.1 <i>Syagrus oleracea</i> (coco catolé).....	14
2.1.2 <i>Wodyetia bifurcata</i> (rabo-de-raposa).....	16
2.2 PIRÓLISE.....	16
2.2.1 GASES INCONDENSÁVEIS .....	18
2.2.2 BIO-ÓLEO.....	18
2.2.3 BIOCARVÃO.....	19
2.3 PROCESSO DE ATIVAÇÃO .....	19
2.3.1 ATIVAÇÃO TÉRMICA OU FÍSICA.....	20
2.3.2 ATIVAÇÃO QUÍMICA.....	21
2.3.3 ESTRUTURA POROSA DO CARVÃO ATIVADO.....	21
2.4 ADSORÇÃO.....	23
2.4.1 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	24
2.4.2 EQUAÇÕES DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM .....	24
2.4.3 DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.....	25
2.4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	25
2.4.4.1 ISOTERMA DE LANGMUIR .....	26
2.4.4.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	27
2.4.4.3 ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON.....	27
2.4.4.4 ISOTERMA DE SIPS .....	28
2.5 AZUL DE METILENO .....	28
CAPÍTULO III .....	30
3. OBJETIVOS .....	31

---

3.1 GERAL .....	31
3.2 ESPECÍFICOS .....	31
CAPÍTULO IV .....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
4.1 PREPARO DO ADSORVATO .....	33
4.2 PREPARO DOS ADSORVENTES .....	33
4.2.1 RETIRADA DA POLPA.....	34
4.2.2 SECAGEM .....	34
4.2.3 MOAGEM.....	34
4.2.4 PIRÓLISE.....	35
4.2.5 TRITURAÇÃO E PENEIRAMENTO.....	37
4.2.6 ATIVAÇÃO DO CARVÃO .....	38
4.3 TESTES DE APLICABILIDADE .....	39
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	40
4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DrTGA).....	40
4.4.2 PODER CALORÍFICO .....	41
4.4.3 ANÁLISES IMEDIATAS .....	41
4.4.3.1 TEOR DE UMIDADE .....	42
4.4.3.2 TEOR DE CINZAS.....	42
4.4.3.3 TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS.....	43
4.4.3.4 TEOR DE CARBONO FIXO.....	43
4.4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	44
4.4.5 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO-X (EDX) .....	44
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	45
4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	45
CAPÍTULO V.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE <i>IN NATURA</i> .....	47

---

5.1.1 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA E D <sub>r</sub> TGA) .....	47
5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	49
5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	50
5.1.4 ANÁLISES IMEDIATAS .....	52
5.2 RENDIMENTO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	53
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO.....	53
5.3.1 PODER CALORÍFICO .....	54
5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	54
5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	57
5.4 TESTES DE APLICABILIDADE .....	59
5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	64
5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	67
CAPÍTULO VI .....	71
6. CONCLUSÕES.....	72
CAPÍTULO VII.....	74
7. PERSPECTIVAS .....	75
CAPÍTULO VIII.....	76
8. REFERÊNCIAS.....	77
CAPÍTULO IX .....	90
9. TRABALHO PUBLICADO .....	91
CAPÍTULO X.....	92
10. ANEXOS .....	93

---

# INTRODUÇÃO

---

## CAPÍTULO I

---

## 1. INTRODUÇÃO

Dá-se o nome de carvão ativado ao conjunto de materiais carbonáceos produzidos com o objetivo de ter uma desenvolvida porosidade e elevada área superficial. A indústria de carvão ativado movimentada cerca de um bilhão de dólares anuais, participando em diversos setores industriais, como o processamento de alimentos, farmacêutico, químico, petrolífero e automobilístico (COSTA, 2007).

A pirólise da madeira e de outros resíduos lignocelulósicos, em particular o processo de carbonização, ainda tem sido desenvolvida de forma rudimentar na maioria de suas aplicações. No entanto, devido ao grande potencial da biomassa em produzir combustível e carvão ativado, verifica-se a importância em estudos voltados à produção e à caracterização de biocarvão através de espécies ainda pouco estudadas. Logo se desenvolvem vários estudos teóricos e experimentais visando o controle do processo para a obtenção de produtos com uma composição específica através da utilização de diversas biomassas (CORTEZ et al., 2008).

Santos (2011) comenta que além da composição química, as condições de realização da pirólise, como taxa de aquecimento, temperatura, granulometria e tempo de residência afetam o rendimento dos produtos.

A adsorção tem se destacado como técnica de separação, principalmente por se tratar de um processo de alta seletividade, a nível molecular, demonstrando-se eficaz e econômica (BELISÁRIO et al., 2009). Segundo Beltrame (2006), a adsorção é um fenômeno no qual as moléculas de uma substância presentes em um fluido (adsorvato) são retidas na superfície de um sólido (adsorvente), interferindo neste fenômeno a interação adsorvato/adsorvente, área superficial específica do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato.

A produção de carvão ativado divide-se em duas etapas: a carbonização e a ativação. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte em temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixa e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (FERNANDES, 2010).

A ativação visa o aumento da área superficial de carvão proporcionando, desse modo, o aumento da sua porosidade. O propósito do processo de ativação é o controle das características básicas do material como distribuição de poros, área superficial específica e resistência mecânica (SCHNEIDER, 2008).

A partir da expansão industrial, as águas subterrâneas estão sendo contaminadas com ânions, metais pesados, compostos orgânicos e corantes devido a efluentes oriundos de indústrias

---

farmacêutica, curtumes, refinarias de petróleo, processamento de metais e indústria de tingimentos. Estes produtos químicos indesejados causam problemas à saúde quando excedem os limites de tolerância na água (NAMASIVAYAM et al., 2007).

Devido a sua enorme capacidade de adsorção acompanhado pelo baixo custo, o carvão ativado vem sendo bastante utilizado em várias aplicações ambientais e processos industriais como purificação, tratamento de efluentes, recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos, entre outros (KO et al., 1992).

Nesse contexto com a crescente utilização de carvão ativado na remoção de compostos orgânicos de corpos d'água e na remoção de contaminantes presentes em efluentes, este trabalho tem como objetivo produzir carvão ativado a partir de diferentes matérias-primas de baixo custo, utilizando o endocarpo das espécies *Syagrus oleracea* (catolé) e *Wodyetia bifurcata* (rabo-de-raposa) e com isso verificar seu potencial de adsorção em solução de azul de metileno.

Nos próximos capítulos serão abordadas a revisão bibliográfica (capítulo II), os objetivos desta pesquisa (capítulo III), a metodologia (capítulo IV), os resultados experimentais e suas discussões (capítulo V), as conclusões obtidas a partir dos resultados gerados (capítulo VI), as perspectivas futuras (capítulo VII), as referências bibliográficas (capítulo VIII), trabalho publicado (capítulo IX) e os anexos (capítulo X).

---

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## **CAPÍTULO II**

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao tempo em que a voraz expansão industrial apresenta soluções para o cotidiano humano, atropela muitas vezes fontes essenciais à sua existência. Os processos fabris são importantes à evolução e longevidade, desde que ocorram em simbiose com o meio ambiente, contudo, a poluição das águas torna-se um preocupante fator contrário a essa ideia, no entanto, existe a possibilidade do próprio ser degradante também ser o responsável pela recuperação da natureza. Assim, alternativas à descontaminação de rios e mares encontram um aliado no combate da degradação ambiental, a adsorção utilizando o biocarvão ativado.

### 2.1 BIOMASSA

Segundo Lima e Moura (2016), a biomassa se constitui num importante recurso renovável resultante da coparticipação de componentes de natureza diversificada que, na presença da radiação solar, condiciona a dinâmica das atividades metabólicas, mantendo a sustentabilidade das estruturas vivas e não vivas.

Devido ao grande potencial brasileiro de geração de biomassa esta energia é de fundamental importância em estratégias de desenvolvimento de novas tecnologias energéticas, porém sua utilização deve ser planejada na amplitude da sustentabilidade. A biomassa abrange uma extensão considerável de materiais que podem ser usados como combustíveis ou matéria-prima para os mais diversos fins (FONSECA, 2009; CERQUEIRA, 2016).

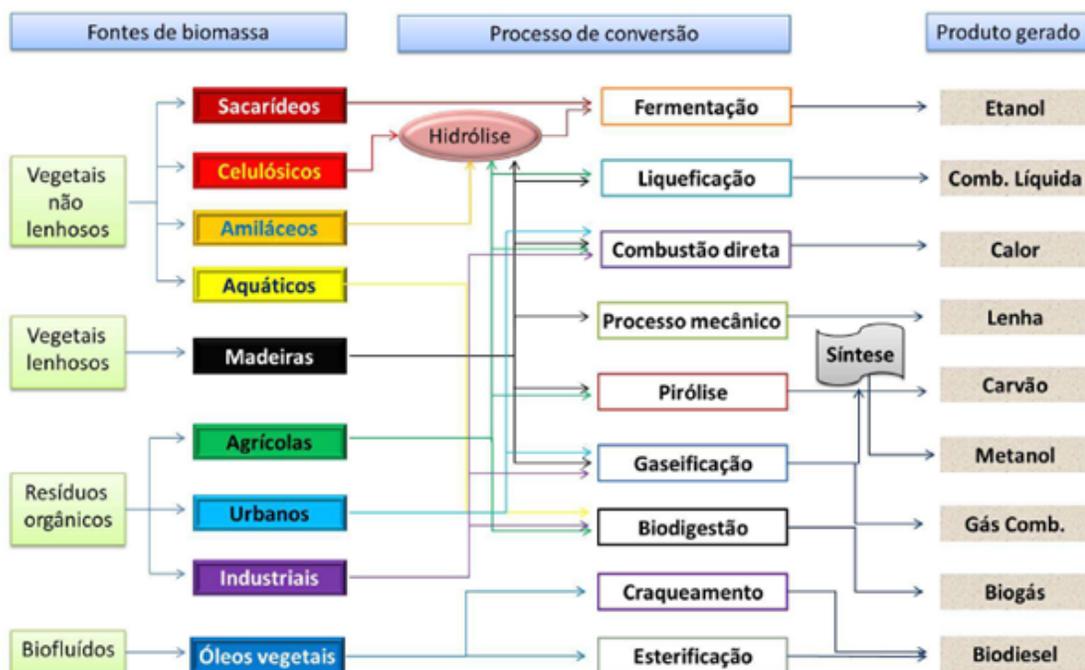
A utilização da biomassa ocorre, de maneira não sustentável, desde tempos antigos como fonte energia (lenha) pela sociedade. Fazendo a construção de uma associação entre o termo biomassa e o desmatamento. Somente no século XX teve início no Brasil a utilização da biomassa moderna, com o advindo PROALCOOL (Programa do Alcool) e a prática do reflorestamento para a produção de madeira (IEA, 2002).

Karekesi et al. (2005) têm classificado a biomassa de acordo com a tecnologia empregada na sua utilização energética, sendo: a biomassa tradicional, associada à combustão direta da madeira, lenha, carvão vegetal, resíduos agrícolas, resíduos animais e urbanos, para cocção, secagem e produção de carvão; a biomassa aperfeiçoada – associada a tecnologias aperfeiçoadas e mais eficientes de combustão direta da biomassa, tais como fogões e fornos; e, biomassa moderna – associada a tecnologias avançadas de conversão de biomassa em eletricidade e uso de biocombustíveis.

---

De acordo com Ministério de Minas e Energia (1982), o aproveitamento da biomassa, para fins energéticos, pode ser feito por meio da combustão direta, processos termoquímicos e processos biológicos, conforme observa-se na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama dos processos de conversão energética da biomassa



Fonte: Ministério de Minas e Energia (1982).

Outros empregos da biomassa vêm se destacando no patamar científico diversificando as aplicações dos produtos e subprodutos em áreas como farmacêutica, agrônômica, engenharias e química. É possível também aplicações da biomassa sem o desenvolvimento de conversões energéticas como exemplo têm-se a fabricação de ração animal, fertilização de solos, tecnologias de separação em processos físico-químicos e processos de engenharia como isolamento térmico (SOUZA et al, 2002).

### 2.1.1 *Syagrus oleracea* (coco catolé)

Segundo Silveira et al. (2005), a espécie *Syagrus oleracea*, conhecida popularmente como catolé, gueroaba, guariroba, coqueiro-amargoso e coco-babão, pertence à família Palmae e alimenta estudos químicos e farmacológicos, principalmente por ser abundante no Brasil e despertar interesse na medicina popular no tratamento de algumas moléstias ainda pouco estudadas.

Pinto (2009) verificou que a variabilidade genética da *Syagrus oleracea*, ao longo do país é extensa, revelando o fato na diversidade de tamanho dos frutos, composição química e aspectos físicos, como observado na Figura 2. A guarirobeira é uma palmeira que possui frutos em cachos, sua polpa é de coloração verde-amarelada, e com uma amêndoa branca oleaginosa e comestível (LORENZI et al., 2004).

Figura 2 – Fruto da *Syagrus oleracea*.



Fonte: Autor (2017).

Clement et al. (2005) revela existir uma espécie de palmeira utilizada comercialmente devido à produção de um palmito amargo no Brasil: a *Syagrus oleracea*, nativa do sul do Cerrado e da transição Cerrado-Mata Atlântica, e usada principalmente nos estados de Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais e Bahia. Segundo Nozaki (2012), a espécie disputa o cenário comercial entre as palmeiras oleaginosas com o dendê (*Elaeis guineenses*) e o coco (*Cocos nucifera*), a composição do óleo de sua amêndoa é 90% de ácidos graxos e 60% na polpa.

Na análise econômico-financeira de Aguiar et al. (1996) há possibilidade de implantação de um sistema de cultivo do coco catolé visando a produção de palmito e óleo. Já Silveira et al. (2005), através da investigação sobre a ação antimicrobiana do coco catolé em cepas de bactérias Gram positivas, verificou o excelente desempenho no combate destes microorganismos, agregando valor a espécie *Syagrus oleracea*.

Porém os estudos atuais limitam-se a aplicação da polpa e da amêndoa, quando se refere aos frutos da *Syagrus oleracea*, o que estimula o desenvolvimento deste trabalho a fim de possibilitar a utilização também do endocarpo em uma aplicação nobre.

### 2.1.2 *Wodyetia bifurcata* (rabo-de-raposa)

A espécie *Wodyetia bifurcata*, pejorativamente chamada de rabo-de-raposa, pertence à família *Arecaceae* e ainda é pouco estudada do ponto de vista físico-químico. Sendo originária da Austrália, destaca-se por sua grande imponência e beleza, e conforme Patro (2014) e Queiroz (2000), devido às características como frutos elípticos e vermelhos quando maduros, capacidade de autofecundar-se, presença de estipe único, fácil manipulação quanto ao cultivo e boa resistência à estiagem, tornam a palmeira atraente nos jardins tropicais. A Figura 3 representa o fruto da *Wodyetia bifurcata*, em detalhe o mesocarpo (m), o endocarpo (e) e a semente (s).

Figura 3 - Fruto da *Wodyetia bifurcata*.



Fonte: Autor (2016).

## 2.2 PIRÓLISE

Os produtos obtidos no processo de pirólise de biomassa são de natureza gasosa (gases não condensáveis como  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ ), líquida (denominada alcatrão, licor pirolenhoso ou bio-óleo) e sólida (biocarvão). Os rendimentos e a qualidade destes produtos dependem dos parâmetros de síntese do processo pirolítico. Esses produtos são obtidos em proporções variadas, como por exemplo, utilizando baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecem a produção de biocarvão. Já para altas temperaturas e longos tempos de residência, aumenta a conversão para a produção de gás. Utilizando temperaturas moderadas e curto tempo de residência favorece a produção de bio-óleo (BRIDGWATER, 2012; CASTRO, 2013). A Tabela 1, apresenta um resumo dos rendimentos dos produtos obtidos pela pirólise em diferentes condições de síntese.

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos obtidos de acordo com o processo de pirólise

Tipo de Pirólise	Parâmetros de Sínteses Temp. (°C) /Tempo/Taxa (°C/min)	Distribuição dos produtos (%)		
		Sólido	Líquido	Gás
Lenta	400/ horas-dias/ muito baixa	35	30	35
Intermediária	500/ 10-20s/ -	20	50	30
Rápida	500/ 1s/ muito alta	12	75	13
Gaseificação	800/ longo/ alta	10	5	85
Convencional	600/ 5-30 min/baixa	-	-	-

Fonte: Adaptado de Castro (2013).

A tendência dos estudos aplicáveis a pirólise revelam uma busca por fontes alternativas de matérias-primas a serem utilizadas como carvão. A seguir na Tabela 2, é apresentado um resumo contendo alguns trabalhos desenvolvidos, bem como os parâmetros utilizados na obtenção do carvão.

Tabela 2 – Resumo de trabalhos de pirólise

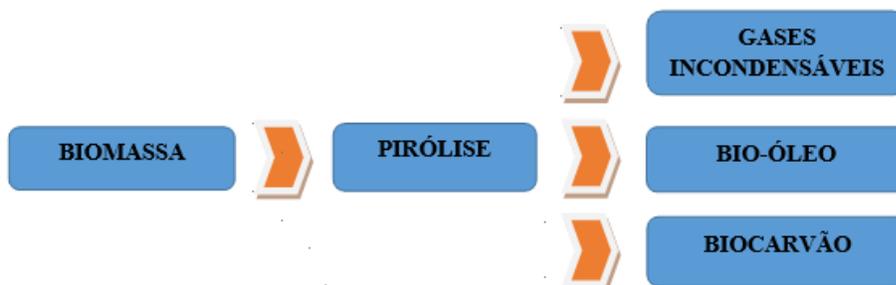
Referência	Material	Gás Inerte	Temperatura	Taxa de Aquecimento
Andrade (2004)	Coco e Eucalipto	Vácuo	350-550°C	-
Almeida (2010)	Casca de arroz	N <sub>2</sub>	500-900°C	20-100°C/min
Georges (2011)	Palha da cana	N <sub>2</sub>	500-900°C	20-100°C/min
Salema e Ani (2011)	Palma	N <sub>2</sub>	<1500°C	450W/25min
Duman et al. (2011)	Semente de cereja	N <sub>2</sub>	400-600°C	-
Faccini (2012)	Resíduos de celulose	N <sub>2</sub>	350-550°C	100°C/min

Fonte: Autor (2016).

Grandes empresas têm investido em desenvolvimento de fornos contínuos e na coleta dos gases emanados do processo pirolítico, principalmente no ramo siderúrgico. No entanto, além da possibilidade de utilização dos produtos de pirólise com finalidade de produção de combustíveis, existem outros tipos de aplicações para seus derivados como a produção de

agentes adsorventes, fertilizantes, inseticidas e pigmentos (GARCIA, 2013); BORSATO et al., 2009). Na Figura 4, uma descrição do processo de pirólise.

Figura 4 – Descrição do processo de pirólise



Fonte: Autor (2016).

### 2.2.1 GASES INCONDENSÁVEIS

São gases obtidos no processo de pirólise, que mesmo sofrendo redução em sua temperatura, seu ponto de orvalho não é atingido, principalmente devido a baixos tempos de residência no circuito pirolítico ou mesmo da capacidade de troca térmica entre o fluido refrigerante e os mesmos. A maioria dos gases incondensáveis obtidos no processo de pirólise tem sua composição muito variável, no geral são gases muito voláteis e de fácil absorção por agentes químicos em solução, como por exemplo: o isopropanol, o peróxido de hidrogênio e o nitrato de potássio (Adaptado de WANG et al., 2013).

### 2.2.2 BIO-ÓLEO

Segundo Nogueira e Lora (2003), os biocombustíveis podem ser apresentados em três grupos principais: os biocombustíveis da madeira (dendrocombustíveis), os combustíveis de plantação não florestal (agrocombustíveis) e os resíduos urbanos. Sendo o bio-óleo obtido das espécies *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata* classificados como agrocombustíveis.

Conforme OCDE-FAO (2015), uma das principais fontes de energia agrícola renovável no Brasil são as florestas plantadas (lenha e biocarvão). O governo brasileiro vem fornecendo suporte através de medidas que incluem empréstimos para a construção de usinas e refinarias.

### 2.2.3 BIOCARVÃO

O biocarvão pode ser obtido de resíduos de origem vegetal, como madeiras e resíduos agroindustriais, e de origem animal, como ossos ou de origem sintética, como resinas fenólicas, furfurílicas, poliacrilonitrila, e assim por diante. Para que esses resíduos possam ser utilizados como carvão, algumas características devem ser levadas em consideração, tais como: ter alto teor de matéria orgânica, baixa degradação durante estocagem (capaz de resistir a ataques microbianos), não fundir na temperatura de carbonização e capacidade de ativação (COSTA, 2007).

Segundo Manguera (2014), recentemente vários trabalhos têm sido relatados envolvendo a produção de biocarvão utilizando resíduos agrícolas como caroço de cereja, damasco, casca de noz, casca de feijão e arroz. Além de materiais poliméricos tais como resinas resorcinol/formaldeído, poli-difenileno piromelitimida e poli-etilenoglicol.

De acordo com Selomulya, Meeyoo e Amal (1999) é necessário levar em consideração, além das estruturas superficiais como área superficial e distribuição dos poros, a presença dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, pois a estrutura química afeta a interação com adsorvatos polares e apolares.

O tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos pode ser realizado através de diversos métodos, tais como degradação microbiana, adsorção, oxidação química, dentre outros (BUSCA et al., 2008). A adsorção por biocarvão ativado é uma técnica bastante utilizada, pois tem apresentado resultados bastante satisfatórios, mesmo quando o efluente apresenta uma baixa concentração do poluente, devido a afinidade entre este tipo de adsorvente e os compostos orgânicos (TENG et al., 2000).

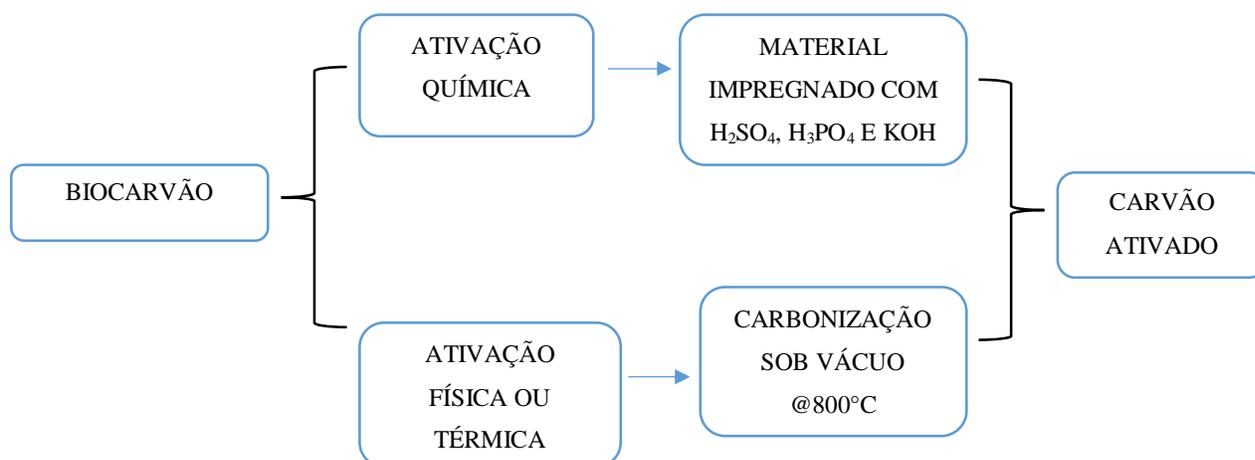
A utilização do biocarvão ativado, produzido através de resíduos agroindustriais retratam uma alternativa econômica, por se tratar de um processo econômico comparado com altos custos de outros tipos de materiais. Conforme o tipo de produção, o biocarvão pode ser aplicado para vários fins, além de melhorar o meio ambiente por tratar resíduos com alto potencial de degradação (UTRILLA et al., 2011).

### 2.3 PROCESSO DE ATIVAÇÃO

O biocarvão pode ser ativado através da ativação química ou via ativação térmica, também chamada de ativação física. A Figura 5 ilustra os métodos de ativação química e física.

---

Figura 5 – Diagrama ilustrando os métodos de ativação química e física.



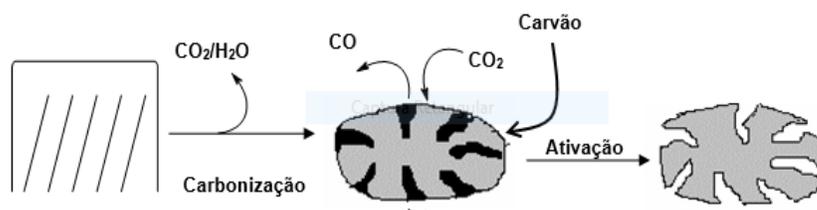
Fonte: Autor (2016).

### 2.3.1 ATIVAÇÃO TÉRMICA OU FÍSICA

A ativação térmica do carvão é realizada a partir do material já carbonizado ou pirolisado. A carbonização é muito importante para produção do carvão ativado, pois é nessa fase que ocorre a formação de poros rudimentares. Esses poros se encontram obstruídos, devido aos produtos de decomposição do próprio carvão. Esse resíduo amorfo reage durante a etapa de ativação, resultando na abertura de poros obstruídos e na criação de novos poros (SOTELO et al., 2012).

O material carbonizado é ativado em temperaturas que podem variar de 800 a 1100°C em fluxo de vapor de água ou gás carbônico, ou mesmo uma mistura de dois gases. A gaseificação remove o material carbonáceo do interior das partículas resultando na criação e desobstrução dos poros já existentes, levando a um desenvolvimento da estrutura porosa do material (MANGUEIRA, 2014). A Figura 6 apresenta o diagrama desobstrução dos poros já existentes, levando a um desenvolvimento da estrutura porosa do material.

Figura 6 – Diagrama desobstrução dos poros.



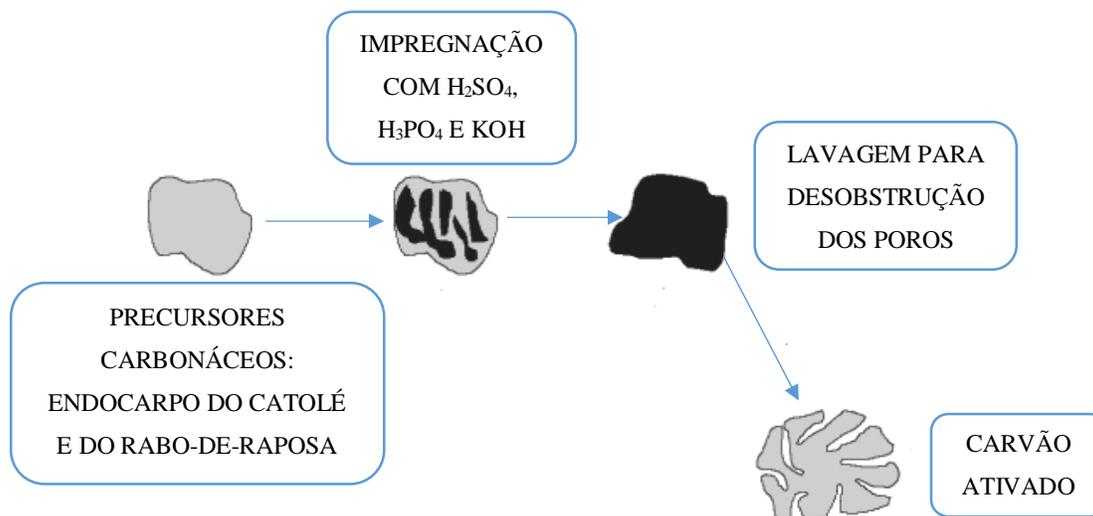
Fonte: Costa (2009).

### 2.3.2 ATIVAÇÃO QUÍMICA

A preparação da ativação química do carvão é realizada em uma única etapa, onde a carbonização e a ativação ocorrem ao mesmo tempo. O material (origem vegetal, animal ou sintética) é impregnando com agentes químicos que funcionam como agentes desidratantes, e depois o material é carbonizado. Uma vantagem da ativação química é a redução de custo energético em virtude de sua ocorrência em temperaturas relativamente baixas (600-800°C) podendo ser obtidas estruturas bem mais desenvolvidas do que na ativação física (800-1100°C) (MACEDO, 2005).

Na literatura são identificados inúmeros trabalhos de ativação química por agentes inorgânicos tais como ácido fosfórico, hidróxido de potássio,  $ZnCl_2$ , que vem sendo utilizados na ativação de biocarvões de resíduos agroindustriais (Gonzalez-Serrano, Ahmadpour, Philip et al., 1997). A Figura 7 ilustra o processo de ativação química.

Figura 7 – Ilustração do processo de ativação química.



Fonte: Autor (2016).

### 2.3.3 ESTRUTURA POROSA DO CARVÃO ATIVADO

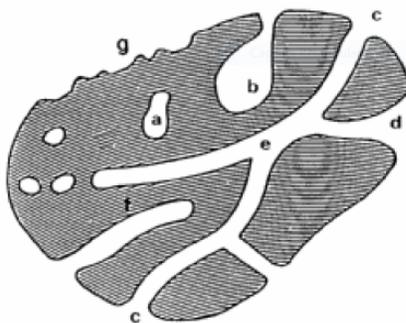
As estruturas porosas são aquelas que contêm aberturas, cavidades ou canais contidos na própria estrutura. A aplicação destas estruturas é bastante vasta e variada atuando como catalisadores, na microeletrônica, na bioengenharia e na adsorção. Estas aplicações estão de modo direto relacionadas às propriedades físicas do sólido poroso (condutividade, térmica,

densidade, resistência mecânica) que, de certa forma, são influenciadas pela porosidade (Tang, F. et al., 2004).

Conforme a convenção da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos são classificados pelos diâmetros dos seus poros. Dessa maneira, os materiais são classificados em microporosos, se sua estrutura apresentar poros inferiores a 2nm, a presença de poros variando entre 2 e 50nm são classificadas as estruturas com mesoporos e o aparecimento de poros com diâmetros superiores a 50nm referem-se a materiais macroporosos (Tang, F. et al., 2004).

Rouquero (1994) classifica os tipos de poros em um sólido poroso quanto ao fácil acesso ao fluxo externo levando em consideração, também, à sua forma. Os poros de um sólido podem ser fechados (a) ou abertos (b, c, d, e, f, g), Figura 8. Os poros fechados se encontram de forma isolada comparado aos seus vizinhos e são inacessíveis ao fluxo de líquido ou gás externo. No entanto, exercem forte influência sobre as propriedades macroscópicas como a densidade, condutividade térmica e resistência mecânica do material. Os poros abertos, por sua vez, comunicam-se com a superfície externa através de uma (poros cegos – b e f) ou mesmo por duas extremidades (e). Quanto à sua forma, os poros podem ainda ser classificados como cilíndricos (c ou f), em forma de funil (d), em forma de garrafa (b) ou em forma de fendas. A presença de rugosidade na superfície externa de um sólido (g) não implica, necessariamente, em porosidade, a menos que as irregularidades sejam mais profundas do que largas.

Figura 8 – Esquema dos tipos de poros presentes em um sólido poroso, a: poro fechado; b, c, d, e, f, g: poros abertos.



Fonte: Rouquero (1994).

Os materiais porosos vem sendo utilizados em diversas aplicações, como por exemplo, na utilização do vidro Vycor como suporte para espécies poliméricas condutoras, polianilina e polipirrol, no desenvolvimento de sensores (ZARBIN, A.J.G.; PAOLI, M.A.; Alves, O.L., 1999),

ou mesmo no emprego de um material biocompatível com organismos vivos, composto por carbonato de cálcio, como matriz para o crescimento e proliferação de células ósseas na regeneração de tecidos danificados( VAGO, R.; PLOTQUIN, D.; BUNIN, A. et al., 2002). Uma outra aplicação que vem sendo bastante utilizada é a adsorção, através do emprego de carbono ativado para remoção de substâncias tóxicas. (CORMA, 1997).

## 2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma técnica que decorre quando uma superfície de um sólido (adsorvente) é exposta a um fluido, propiciando o enriquecimento do adsorvente e um decréscimo na concentração de moléculas presentes no líquido ou gás (BEYENE, 2014); ROUQUEROL E SING,1999). Esse tipo de separação se caracteriza pela liberação de calor, que se correlaciona à aglomeração de uma substância (na sua forma iônica ou molecular) na interface que separa duas fases distintas.

Este processo se baseia no fenômeno de interação do par adsorvato/adsorvente que depende diretamente da área de interface livre apresentada pelo adsorvente. Diante disso, os sólidos adsorventes dotados de grandes superfícies específicas apresentam um grande favorecimento a adsorção, como, por exemplo, os materiais porosos e/ou aqueles constituídos por partículas finamente divididas.

Anirudhan e Ramachandran (2015) e Meziti e Boukerroui (2012) evidenciaram que a interação entre a molécula corante (adsorvato) e a superfície do material sólido (adsorvente) pode ser resumida em três etapas sucessivas. A primeira etapa seria a difusão inicial do adsorvato a partir do meio líquido até a superfície sólida do adsorvente, a segunda da migração do adsorvato através dos poros do adsorvente – onde sua superfície quimicamente ativa é mais expressiva – e a terceira, a adesão do adsorvato à superfície porosa do adsorvente sólido.

A adsorção pode ser classificada como sendo de quimissorção ou fisissorção, essa classificação vai depender dos tipos de forças intermoleculares durante a interação do par adsorvato/adsorvente. A quimissorção refere-se aos processos normalmente seletivos e irreversíveis, nos quais existe uma forte ligação química entre a molécula e o sólido, com inclusive transferência de elétrons. O segundo caso, de fisissorção, baseia-se em uma fraca interação eletrostática, normalmente do tipo Van der Waals, e que pode ser reversível de acordo com as condições de pressão e temperatura do sistema (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; BEYENE, 2014; ROUQUEROL e SING (1999); YAGUB et al., 2014). As principais forças capazes de reter a remoção do adsorvato do fluido são, além das de Van der Waals, são as

---

ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo do tipo  $\pi$ - $\pi$  (TSAI et al., 2005; YAGUB et al., 2014).

Segundo (Anirudhan e Ramachandran, 2015; Beyene, 2014; Crini, 2006; Gürses et al., 2014; YAGUB et al., 2014), a descoloração de uma solução é um efeito resultante de dois mecanismos: a troca iônica e a adsorção propriamente dita. Sendo a adsorção influenciada principalmente pela temperatura do meio, pela concentração inicial de corante, pelo pH da solução em questão e, por fim, pela quantidade e natureza do sólido poroso.

A % *Remoção* do corante é calculada com a equação (1), onde  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato e  $C_f$  é a concentração final do adsorvato (EL HADDAD et al., 2014).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

#### 2.4.1 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Segundo Yang (2005), os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem admitem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio é a força motriz da adsorção.

A equação de pseudo-primeira ordem determina que a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz e para a equação de pseudo-segunda ordem a taxa de adsorção global é o quadrado da força motriz. As equações da cinética são funções que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie no adsorvente. Estas equações, fisicamente, representam a etapa controladora do processo de transferência de massa (Borba *et al.*, 2006).

#### 2.4.2 EQUAÇÕES DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

As equações linearizadas utilizadas para ajustarem os dados da cinética foram pseudo-primeira ordem equação (2) e pseudo-segunda ordem equação (3).

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (2)$$

$$q_t = (k_2 \cdot q_e^2 \cdot t) / (1 + k_2 \cdot q_e \cdot t) \quad (3)$$

Onde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) são constantes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é quantidade adsorvida no tempo  $t$  e  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), a quantidade adsorvida no equilíbrio.

A quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é calculada através do balanço de massa pela da Equação 4:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot v \cdot m^{-1} \quad (4)$$

Sendo  $C_0$  a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $v$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg do adsorvato por g de biocarvão)

#### 2.4.3 DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

O adsorvato pode penetrar no interior dos poros devido a superfícies altamente porosas e segundo Miranda (2010) este fenômeno é conhecido como difusão intrapartícula. Sendo representado pelo modelo, conforme equação 5 (YAGUB et al., 2014):

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} \quad (5)$$

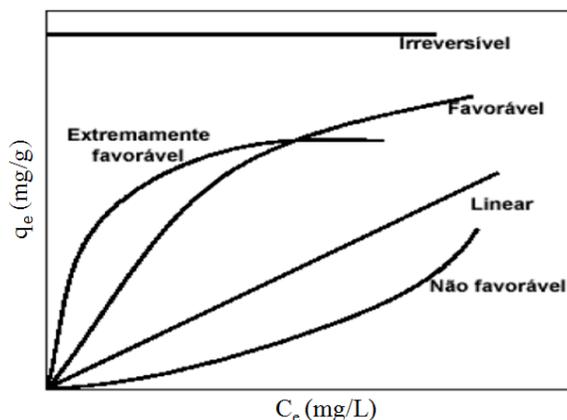
Sendo  $q_t$  a quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_i$  a constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ ) e  $t$  o tempo em minutos.

#### 2.4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo Guelfi (2007), a capacidade de adsorção do carvão pode ser medida através de modelos de isotermas de adsorção. Assim, utilizando-se de considerações e simplificações matemáticas, a isoterma de adsorção é uma relação entre a razão da quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução, à temperatura constante. Sendo a quantidade adsorvida no tempo calculada pela equação (4).

Dependendo da natureza do adsorbato a isoterma pode ser representada de diversas formas, como pode ser observado na Figura. As isotermas apresentam-se de diversas formas dependendo da natureza do adsorbato, como mostra a Figura 9 (BEZERRA, 2017).

Figura 9 - Isotermas de adsorção.



Fonte: McCabe et al., 1993.

Conforme as curvas apresentadas na Figura 9, na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As côncavas, isotermas favoráveis, as quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações e nas convexas, isotermas desfavoráveis, com altas temperaturas. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCABE et al., 1993; BEZERRA, 2017).

#### 2.4.4.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

De acordo com Gimbert et al. (2008) o modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, cada sítio pode agregar somente uma molécula adsortiva. A expressão da isoterma de Lagrange é representada pela equação 6 (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = q_{m\acute{a}x} K_L C_e (1 + K_L C_e)^{-1} \quad (6)$$

Onde  $q_{máx}$  é a quantidade máxima de cobertura em monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante da isoterma de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

A característica fundamental da isoterma de Langmuir pode ser representada pela constante adimensional  $R_L$ , denominada de fator de separação, essa constante permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou não (HALL et al. (1966). O fator de separação pode ser calculado a partir da Equação 7:

$$R_L = 1/(1+K_L C_0) \quad (7)$$

Valores de  $R_L > 1$  indicam que o processo de adsorção é desfavorável,  $R_L = 1$  indica uma isoterma linear,  $0 < R_L < 1$  indica que o processo é favorável e  $R_L = 0$  indica que o processo é irreversível (CRINI et al., 2008).

#### 2.4.4.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é baseada numa equação empírica, apresentada na Equação 8 (FREUNDLICH, 1907), em que, a adsorção ocorre em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (EL HADDAD et al., 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Sendo  $K_F$  a constante da isoterma de Freundlich ( $\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g}^{-1})^{1/n}$ ,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $1/n$  é o fator de heterogeneidade e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

#### 2.4.4.3 ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

A isoterma de Redlich-Peterson representa- o equilíbrio de adsorção em uma elevada faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneo (PICCIN et al., 2009). A adsorção das moléculas do adsorbato ocorre em monocamada não ideal do adsorvente (HAMDAOUI et al., 2007). A Equação 9 mostra a isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959):

$$q_e = (K_R C_e)/(1+a_R C_e^\beta) \quad (9)$$

Onde  $K_R$  é a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson ( $L.mg^{-1}$ ),  $a_R$  é a constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $L.mg^{-1}$ ) $^\beta$ ,  $\beta$  é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ ).

#### 2.4.4.4 ISOTERMA DE SIPS

A isoterma de Sips combina os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, contornando a limitação do aumento da concentração do adsorvato associado ao modelo de Freundlich (FOO et al., 2010). Assim, isoterma de Sips é representada pela equação 10:

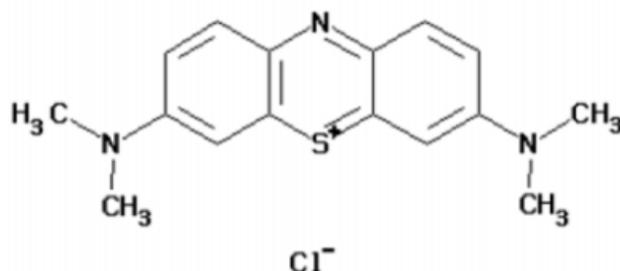
$$q_e = (q_{máx} K_S C_e^{ms})/(1+ K_S C_e^{ms}) \quad (10)$$

Onde  $q_{máx}$  é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips ( $mg.g^{-1}$ ),  $K_S$  é a constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips ( $L.mg^{-1}$ ),  $ms$  é o expoente do modelo da isoterma de Sips,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ ) e  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ ).

## 2.5 AZUL DE METILENO

Segundo Schiavo et al. (2000), o azul de metileno pertence à classe das fenotiazinas. É um corante orgânico, aromático, solúvel em água ou álcool (LIMA et al., 2007). É um corante catiônico que tem a capacidade de reagir com diferentes substratos, sendo bastante estudado por vários materiais (adsorventes) no processo de adsorção (POGGERE et al., 2011). Na Figura 10 é apresentada a molécula do azul de metileno.

Figura 10 – Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: Gouveia (2014).

Conforme a Ficha de Informações de Segurança e Produtos Químicos (2009), o azul de metileno causa prejuízos ambientais aos organismos aquáticos, pois seu aquecimento pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico. O azul de metileno é bastante utilizado na indústria têxtil e na indústria de papel. Trata-se de um corante de difícil tratamento, com elevada reatividade e capacidade de reagir com diferentes substratos, essas características, dificultam seu tratamento (POGGERE et al., 2011).

Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (LIU et al., 2012). E de acordo com Fabrício et al. (2010), alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados como antissépticos. O azul de metileno apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto que está presente em anti-histamínicos e antipsicóticos.

## **OBJETIVOS**

---

### **CAPÍTULO III**

---

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL

Avaliar a capacidade adsortiva do biocarvão ativado do endocarpo da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* produzido a partir do processo de pirólise em escala laboratorial, para a remoção do corante azul de metileno.

#### 3.2 ESPECÍFICOS

- Produzir o biocarvão do endocarpo da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* sob diferentes temperaturas finais de pirólise e determinar o rendimento dos produtos;
  - Utilizar  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $KOH$  como agentes químicos ativadores na produção de biocarvão ativado;
  - Realizar a caracterização do biocarvão através das seguintes análises: termogravimétricas (TGA e DrTGA), análises imediatas, poder calorífico, espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR);
  - Desenvolver um estudo tecnológico no carvão ativado, adsorção preliminar, com o intuito de verificar a capacidade de remoção do corante;
  - Avaliar a cinética (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) e as isotermas (Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson) para melhor caracterização da adsorção e entendimento das etapas envolvidas, auxiliando na verificação da capacidade de remoção do corante.
-

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

## **CAPÍTULO IV**

---

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na sequência será descrito o procedimento abordado neste trabalho, bem como os parâmetros e processos utilizados na investigação do potencial adsorvivo do biocarvão obtido das espécies *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata*.

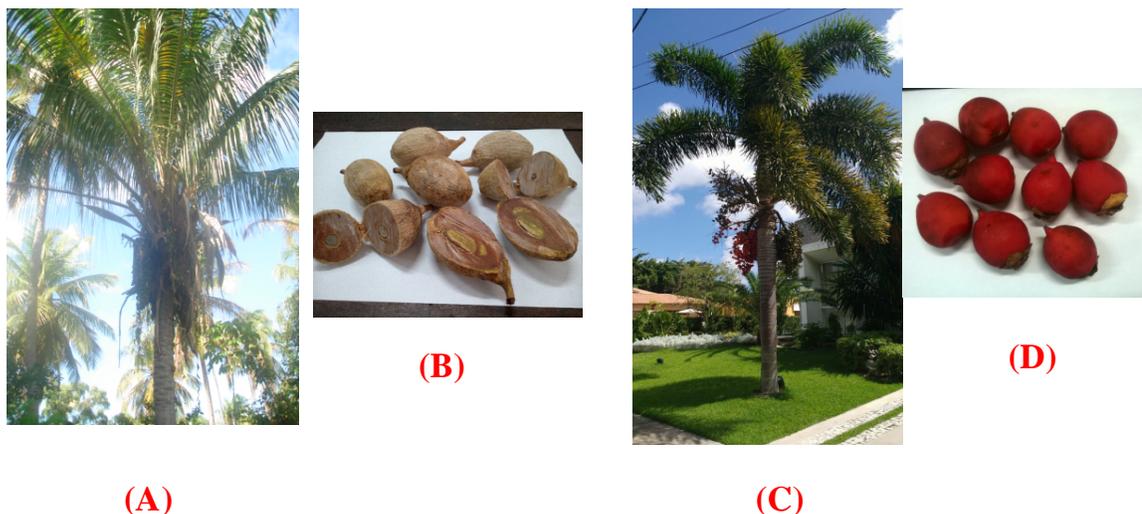
### 4.1 PREPARO DO ADSORVATO

Nos ensaios de adsorção foi utilizada como adsorvato uma solução estoque de 1000ppm do corante azul de metileno em diferentes diluições. As leituras de absorvância e a respectiva curva de calibração foram realizadas no espectrofotômetro UV-Visível, modelo Shimadzu UVmini-1240, no comprimento de onda de 665nm - escolhido por apresentar uma banda de absorvância máxima da luz polarizada – com a finalidade de determinar as concentrações de adsorvato durante os ensaios.

### 4.2 PREPARO DOS ADSORVENTES

Para a produção dos adsorventes foram utilizados os frutos da *Syagrus oleracea*, coletada no município de Campo Alegre - AL e os frutos da *Wodyetia bifurcata*, coletada no município de Maceió-AL. A Figura 11 mostra as palmeiras e os frutos utilizados na coleta.

Figura 11 – Obtenção dos frutos da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata*. (A): Palmeira da *S. oleracea*; (B): Frutos da *S. oleracea*; (C): Palmeira da *W. bifurcata*; (D): Frutos da *W. bifurcata*.



Fonte: Autor, 2016.

#### 4.2.1 RETIRADA DA POLPA

Primeiramente os frutos *in natura* de ambas as espécies foram submetidos ao processo de retirada da polpa e cascas que envolvem o endocarpo, utilizando uma despolpadora vertical, modelo ENGMA de 1,5hp, Figura 12. Para a despolpa, alimenta-se o equipamento com aproximadamente 500g do fruto através do acesso localizado na região superior (A), após a segregação é obtido na saída lateral (B) o fruto despolpado e sua polpa colhida em uma outra saída localizada na parte inferior (C). A etapa seguinte é a secagem, que tem por objetivo reduzir a umidade no material.

Figura 12 – Despolpadora vertical.



Fonte: Autor, 2016.

#### 4.2.2 SECAGEM

Depois de limpo, o material foi colocado em uma estufa, modelo FANEM ORION 515 a 60°C por 8 horas para secagem, também com a intenção de facilitar o desprendimento entre a amêndoa e o endocarpo, para prosseguir ao processo de moagem, onde será fragmentado o endocarpo para retirada da amêndoa.

#### 4.2.3 MOAGEM

O equipamento responsável pela fragmentação, destacado na Figura 13, é constituído por um moinho de rolos cilíndricos acionados por um motor de WEG 50cv, com a distância entre os rolos regulável, de forma que permite a moagem em diferentes granulometrias de material e foi desenvolvido no LASSOP, onde é chamado de “quebra-coco”. O material é inserido no equipamento através do acesso (A), localizado na região superior, e após a

operação de moagem o material triturado é colhido na saída (B), situada na parte inferior da máquina. Após este processo, o endocarpo foi segregado manualmente das amêndoas, e seguiu para a etapa de pirólise.

Figura 13 - Moinho de rolos.



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.2.4 PIRÓLISE

As matérias-primas utilizadas na pirólise foram os endocarpos das espécies *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata* previamente despulpados, secos, fragmentados, e segregados em endocarpo e a amêndoa. O endocarpo foi pirolisado para a obtenção de biocarvão, a ser utilizado na adsorção, além do licor pirolenhoso (bio-óleo) e dos gases não condensáveis, os quais compõe o rendimento dos produtos de pirólise.

A pirólise foi realizada em uma unidade laboratorial, apresentada na Figura 14, constituída por um forno tubular, modelo JUNG de 1kW, modelo LT6 2010, aquecido por resistências elétricas que podem chegar a 1000°C, dotado de controlador de temperatura e de taxa de aquecimento, modelo JUNG J400, com sistema de resfriamento independente através de um banho termostatizado, modelo Tecnal TE-184. O sistema de refrigeração segue um arranjo, que permite a circulação de água fria através de quatro condensadores de vidro ligados em série, onde os gases gerados no processo pirolítico são liquefeitos e acumulados em kitassatos de vidro. Já os gases não condensáveis são succionados com o auxílio de uma bomba de vácuo e lançados em três soluções, a primeira contendo isopropanol 80%, a segunda com peróxido de hidrogênio 3% e a terceira composta de nitrato de potássio 0,02mol/L, para captação de gases contaminantes da atmosfera (SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>).

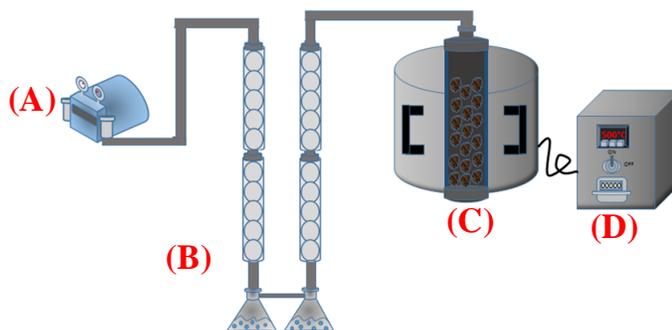
Figura 14 - Unidade de pirólise laboratorial.



Fonte: Autor, 2017.

Para a produção de biocarvão das espécies estudadas foram mantidas fixas a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , o tempo de residência de 120 minutos, a temperatura de  $3^{\circ}\text{C}$  para o banho termostaticado e a atmosfera inerte – sob vácuo – no interior do reator de pirólise que contém a amostra, onde segundo Lora (2013) caracteriza um processo de pirólise lenta, visando a produção de carvão. Já a temperatura final de pirólise foi avaliada com os valores de  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$ , uma vez que as análises termogravimétricas realizadas no material *in natura* apresentaram taxas de formação de coque até a ordem de  $700^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 15 pode-se observar um desenho esquemático da unidade 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: Autor, 2017.

Na determinação do rendimento da pirólise do carvão ( $R_{\text{carvão}}$ ) e do bio-óleo ( $R_{\text{bio-óleo}}$ ), foram utilizadas as massas inicial ( $M_{\text{inicial}}$  - massa da biomassa antes da pirólise) e final ( $M_{\text{final}}$ )

– massa do biocarvão após a pirólise) e a Equação (11). Já o rendimento dos gases não condensáveis ( $R_{gases}$ ) foi realizado através do balanço de massa, com base na Equação (12).

$$R_{carvão} \text{ ou } R_{bio-óleo} = (M_{final}/M_{inicial}) \cdot 100 \quad (11)$$

$$R_{gases} = 100 - R_{carvão} - R_{bio-óleo} \quad (12)$$

#### 4.2.5 TRITURAÇÃO E PENEIRAMENTO

Após a obtenção do biocarvão de ambas as espécies estudadas foi realizada a trituração e peneiramento deste material com a finalidade de padronização das análises de caracterização e dos ensaios adsorptivos. A trituração ocorreu manual com o auxílio de um gral e de um pistilo de porcelana, onde após a trituração de cada amostra o material foi submetido à seleção granulométrica através de uma série de peneiras W. S. Tyler Standard com as seguintes aberturas de malha: Mesh 14, 32 e 48. A Figura 16 mostra o material obtido na seleção granulométrica proveniente da biomassa da *Syagrus oleracea* e a Figura 17 mostra o material selecionado oriundo da biomassa da *Wodyetia bifurcata*.

Figura 16 - Biomassa e carvão de *S. oleracea* triturada. (A): Biomassa fragmentada; (B): Carvão entre 0,635<0,300mm; (C): Carvão entre 0,300<0,234mm; (D): Carvão com granulometria < 0,234mm.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 17 - Biomassa e carvão de *W. bifurcata* triturada. (A): Biomassa fragmentada; (B): Carvão entre 0,635<0,300mm; (C): Carvão entre 0,300<0,234mm; (D): Carvão com granulometria < 0,234mm.



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.2.6 ATIVAÇÃO DO CARVÃO

A ativação do biocarvão foi realizada em duas etapas (SCHETTINO JUNIOR, 2004), a química através da impregnação do material com três diferentes agentes ativantes ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $KOH$ ) e a física através do tratamento térmico utilizando uma temperatura acima da faixa de produção do biocarvão, observando as características termogravimétricas de cada amostra. O processo visa melhorar o desempenho adsorptivo das amostras de biocarvão das espécies estudadas.

Na etapa de impregnação (SOLANO, 2001), foi utilizado um erlenmeyer de 250mL contendo 100mL do agente ativante, na concentração de 8mol/L, em seguida foi adicionado 10g do biocarvão no recipiente. Esta amostra, contendo biocarvão e o agente ativante, foi encaminhada a incubadora *Shaker* onde ficou à temperatura de 80°C e sob agitação de 120rpm, durante duas horas. Na sequência a amostra foi filtrada à vácuo e seca em estufa, modelo FANEM ORION 515, a temperatura de 110°C por doze horas, com intuito de retirar o excesso da solução do agente ativante, ficando apenas o biocarvão com o material que interagiu nos poros.

O tratamento térmico da amostra ao sair da estufa se deu no forno tubular de pirólise, modelo JUNG de 1kW, modelo LT6 2010, a uma temperatura final de 800°C, atingida através de uma taxa controlada de aquecimento de 10°C/min e perfazendo um tempo de residência de

duas horas neste ambiente. Em seguida, amostra foi lavada com água destilada até o pH = 7,0 e, posteriormente, seca em estufa a 110°C por doze horas, para assim, estar disponível aos ensaios de adsorção e caracterização físico-química.

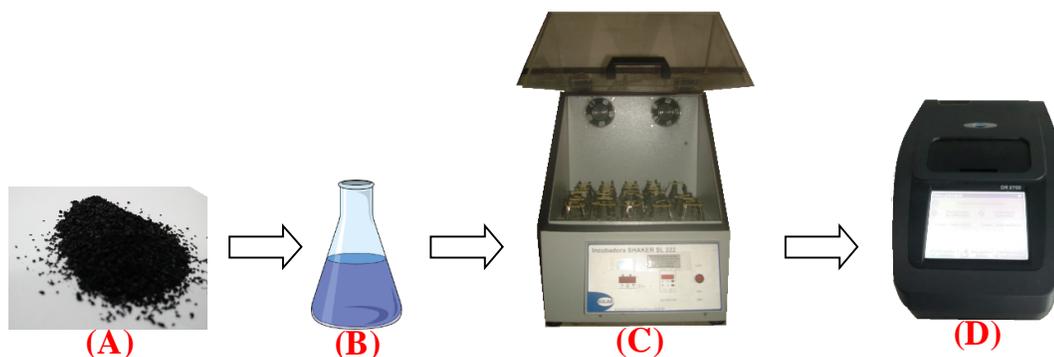
#### 4.3 TESTES DE APLICABILIDADE

Após a obtenção do biocarvão ativado foi realizado um teste de aplicabilidade com a finalidade de escolha da melhor opção tecnológica visando a adsorção, utilizando o biocarvão da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* como adsorventes. Nos experimentos, realizados em duplicata, foi empregado como adsorvato, 25mL de uma solução do corante azul de metileno na concentração de 100ppm e como adsorvente 0,5g de biocarvão.

Cada amostra foi submetida a baterias de banho finito à temperatura de 30°C e 120rpm durante o intervalo de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 240 minutos (PAIVA, 2011). E, com o auxílio de uma incubadora *Shaker*, modelo SL 222, foi avaliado o biocarvão produzido em diferentes temperaturas finais de pirólise (400°C, 500°C, 600°C e 700°C), com variação granulométrica ( $0,635 < 0,300\text{mm}$ ,  $0,300 < 0,234\text{mm}$  e menor que  $0,234\text{mm}$ ) e ativado com três agentes ativantes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3$  e  $\text{KOH}$ ).

No final de cada ensaio, foi retirada uma alíquota da solução adsorvida e realizada a leitura imediata no espectrofotômetro (UV-vísivel, modelo Shimadzu UVmini-1240, no comprimento de onda de 665nm). Uma vez determinada a concentração final do corante azul de metileno em solução, foi constatado o potencial de remoção de cada adsorvente. Na Figura 188 é possível verificar a sequência de realização dos experimentos de adsorção.

Figura 18 – Sequência de experimentos de adsorção. (A): Biocarvão; (B): Solução de azul de metileno; (C): Incubadora *Shaker*; (D): Espectrofotômetro.



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Foram realizadas as seguintes análises: termogravimétrica (TGA e DrTGA), poder calorífico (PCI e PCS), análises imediatas (teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo), espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia por energia dispersiva de raio-X (EDX). Na caracterização do endocarpo da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* foram utilizados o material *in natura* e o biocarvão obtido em diferentes temperaturas finais de pirólise, ambos com a menor granulometria do peneiramento (menor que 0,234mm).

##### 4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DrTGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo registrar a variação de massa da amostra em função da temperatura ou tempo, usando a velocidade de aquecimento constante ou programação de aquecimento a uma taxa previamente estabelecida. É programada para operar a partir de uma temperatura inicial, medindo variações de massa resultante de reações químicas como decomposição, transições e oxidação (CIENFUEGOS, 2000). Assim é possível interpretar isotermas: observando pontos onde ocorrem reações endotérmicas e exotérmicas, medindo perda ou ganho de massa de diferentes materiais, além de identificar possíveis bandas energéticas específicas de alguns compostos presentes na amostra.

As análises foram realizadas com o auxílio de uma termobalança Shimadzu, Figura 19, modelo DTG-60H, no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), onde foi utilizado 10mg da amostra, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C e sob atmosfera inerte de 40mL/min (gás nitrogênio).

Figura 19 - Balança termogravimétrica



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.4.2 PODER CALORÍFICO

O objetivo da mensuração do poder calorífico de uma amostra é a verificação da quantidade de energia liberada na forma de calor durante sua combustão completa (CORTEZ, 2008). Nas análises foi utilizado um calorímetro do modelo IKA C200, no Laboratório de Biocombustíveis e Energia (LABEN), onde foram inseridos 0,5g da amostra em um cadinho de inox e adicionado um fio de algodão para combustão e, através da bomba calorimétrica adiabática foi medido o poder calorífico superior (*PCS*). A temperatura ambiente durante as análises foi de 25°C.

Já o poder calorífico inferior (*PCI*) corresponde ao *PCS* subtraída a parcela do calor latente de vaporização da água à temperatura em que se realizaram as análises, conforme Equação 13.

$$PCI = PCS - H \quad (13)$$

Onde: *PCS* é o poder calorífico superior obtido no calorímetro (cal/g) e *H* é a entalpia de vaporização da água, para a temperatura de 25°C é 583,72cal/g. A Figura 20 mostra o calorímetro empregado nas análises.

Figura 20 – Calorímetro.



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.4.3 ANÁLISES IMEDIATAS

As análises imediatas têm como objetivo ajudar na classificação do biocarvão quanto à sua origem e ao uso que se destina. O princípio da análise imediata consiste em determinar o teor de umidade, o teor de cinza, o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo. As determinações analíticas foram no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) e no Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA).

#### 4.4.3.1 TEOR DE UMIDADE

O objetivo da verificação do teor de umidade é a quantificação de material úmido presente na amostra. Para isto realiza-se uma operação de secagem em uma amostra de massa conhecida, onde a temperatura e tempo de secagem dependem das características físico-químicas de cada material. A determinação analítica, será a razão entre a massa retirada durante a secagem e a massa inicial da amostra multiplicada por 100 (CALDAS, 1998).

Nos ensaios foi adicionado em um béquer 15,0000g de amostra, e colocado em estufa por 12 horas em uma temperatura de 100°C. Em seguida o béquer foi acondicionado no dessecador por 40 min para atingir a temperatura ambiente e não haver alteração na medição. Na sequência, a massa seca ( $M_{seca}$ ) foi mensurada e realizado os cálculos de umidade conforme a Equação (14).

$$\%Umidade = [(M_{inicial} - M_{seca})/M_{inicial}] \cdot 100 \quad (14)$$

#### 4.4.3.2 TEOR DE CINZAS

A determinação de cinzas tem como objetivo quantificar a matéria resultante oriunda da combustão de uma amostra (HUGOT, 1969). Sendo importante no projeto de fornalhas, além de classificar a qualidade do biocarvão quanto ao percentual de material inorgânico.

Para a determinação do teor de cinzas da biomassa e do carvão em um cadinho de porcelana previamente aquecido na estufa por 24 horas e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente, foi pesado 1,0000g de amostra ( $M_{inicial}$ ). A amostra foi submetida a um aquecimento de 800°C em uma mufla por um período de 3 horas, tempo suficiente para calcinação de toda matéria orgânica. A temperatura da mufla foi reduzida à 120°C e o cadinho com as cinzas foi transferido para o dessecador até atingir a temperatura ambiente (MOREIRA *et al*, 2009). A massa inicial da amostra, e final ( $M_{final}$ ) foram utilizadas para determinar o percentual de cinza de acordo com a Equação (15).

$$\%Cinzas = (M_{final}/M_{inicial}) \cdot 100 \quad (15)$$

#### 4.4.3.3 TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS

O intuito desta análise é averiguação da presença de materiais que ao serem submetidos a temperaturas ligeiramente abaixo da temperatura de combustão possam reagir termicamente, de modo que em determinados equipamentos este volume de material tem de estar contemplado nos projetos. As análises foram realizadas em cadinhos de porcelana previamente aquecidos em estufa e resfriados em dessecador a temperatura ambiente, onde foi pesado 2,0000g da amostra ( $M_{inicial}$ ). Os cadinhos foram colocados na mufla com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 500°C, onde permaneceram por 10 minutos. Após este período os cadinhos foram retirados e colocados em dessecador por 1 hora e em seguida foram pesados -  $M_{final}$  - (Adaptado de MOREIRA *et al*, 2009). O cálculo do teor de materiais voláteis ( $MV$ ) seguiu a Equação (16).

$$\%MV = [(M_{inicial} - M_{final})/M_{inicial}] \cdot 100 \quad (16)$$

#### 4.4.3.4 TEOR DE CARBONO FIXO

Segundo Moreira *et al* (2009), carbono fixo é o carbono que permanece no carvão após a eliminação da umidade e dos materiais voláteis. Porém não representa a quantidade de carbono presente na amostra, visto que parte do carbono é volatilizado na forma de hidrocarbonetos. O teor de carbono fixo ( $\%CF$ ) foi calculado da subtração entre o resultado do teor de cinzas e do teor de materiais voláteis já determinados, conforme a Equação (17).

$$\%CF = 100 - (C_z + MV) \quad (17)$$

Onde: “ $C_z$ ” é a porcentagem de cinzas e “ $MV$ ” é a porcentagem de materiais voláteis.

#### 4.4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Com o objetivo de verificar a existência de grupos funcionais na superfície do adsorvente, bem como sua composição química foram realizadas, no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), análises de FTIR conduzidas em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier, modelo NICOLET iS10, abrangendo a região de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  e usando pastilhas de KBr como agente dispersante. A Figura 21 ilustra o equipamento de FTIR.

Figura 21 – Espectrofotômetro de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier.



Fonte: TecNano, 2017.

#### 4.4.5 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO-X (EDX)

Com o objetivo de determinar os elementos presentes na amostra utilizando a fluorescência de raios-X por energia dispersiva, a técnica de EDX foi empregada, no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), sendo as análises conduzidas no equipamento EDX 8000, Shimadzu. A Figura 22 mostra o equipamento de EDX utilizado nas análises.

Figura 22 – Espectrofotômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.



Fonte: TecNano, 2017.

#### 4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As curvas cinéticas foram realizadas em banho finito a 30°C, sendo adicionados aos frascos 25mL da solução do corante azul de metileno em três diferentes concentrações (50, 100 e 150mg.L<sup>-1</sup>) a massa de 0,5g de biocarvão, com granulometria <0,234mm, em diferentes intervalos de tempo (0 a 60min) a 200rpm em uma incubadora *shaker*. Após o tempo pré-determinado, foi retirada uma alíquota da solução (sem a presença do adsorvente), e realizada a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 665nm. A quantidade de azul de metileno em solução foi medida em função do tempo de contato. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

#### 4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de isotermas de adsorção foram realizados em sistema de banho finito, utilizando 0,5g de biocarvão, com granulometria <0,234mm. Em frascos contendo 25mL de solução do corante azul de metileno, com faixas de concentrações iniciais de 10 a 600mg L<sup>-1</sup>, foram deixadas em contato com o adsorvente durante 50 minutos, sob agitação constante de 200rpm na incubadora *shaker* em diferentes temperaturas (25, 40, 50 e 60°C) (CHOWDHURY et. al., 2010). Após o tempo pré-determinado, foram retiradas alíquotas, sem a presença de adsorvente, e realizada a leitura no espectrofotômetro. A concentração residual do corante azul de metileno foi obtida (concentração no equilíbrio,  $C_e$ ) e a quantidade adsorvida no biocarvão foi calculada. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

---

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

### **CAPÍTULO V**

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE *IN NATURA*

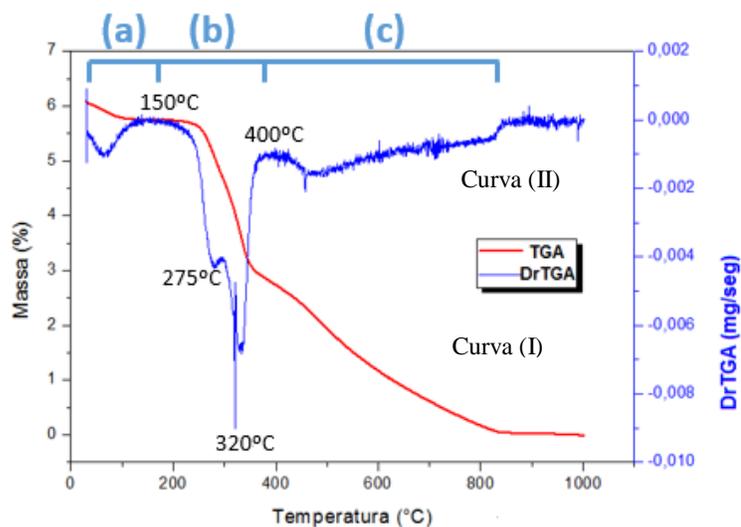
Há a necessidade de investigar as propriedades físico-químicas do adsorvente a fim de verificar as reais condições a serem desenvolvidas no processo de pirólise.

#### 5.1.1 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA E DrTGA)

As figuras seguintes fornecem 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). O objetivo dos estudos do comportamento térmico nas amostras *in natura* foi constatar os patamares de perdas de massa, análise termogravimétrica (TGA), e as transformações de fase através da análise térmica diferencial (DrTGA) em função da temperatura.

Através da interpretação do comportamento térmico do endocarpo da *Wodyetia bifurcata*, Figura 23, observa-se que a perda acentuada de massa se concentrou na faixa de 150 a 320°C, fato em consonância com a pirólise de biomassas, e a partir dos 400°C se iniciou a formação do biocarvão. Sendo as regiões: (a) até 150°C - zona de evaporação da umidade; (b) 150°C a 400°C – zona de degradação da hemicelulose e da celulose e (c) 400°C a 800°C – zona onde se desenvolve a formação do biocarvão (CORTEZ et al., 2008).

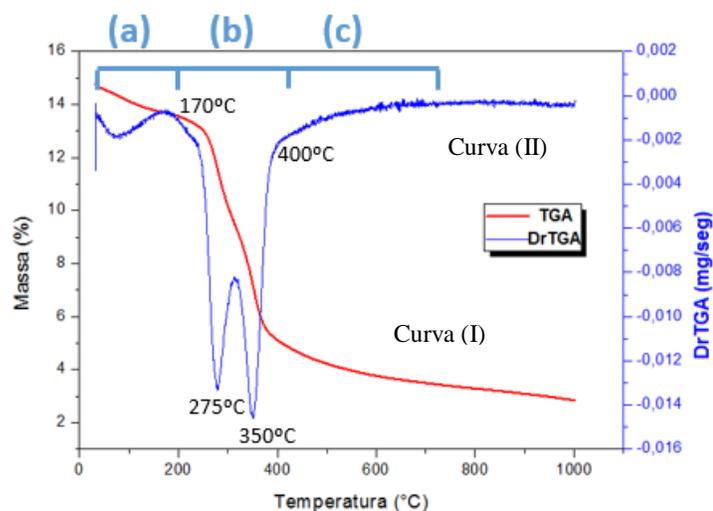
Figura 23 - Curvas termogravimétricas da *Wodyetia bifurcata in natura*.



Fonte: Autor, 2016.

Na Figura 24 é apresentada a evolução da degradação térmica do endocarpo *in natura* da *Syagrus oleracea*. Revela maiores taxas de decomposição física por intermédio da temperatura na faixa situada entre 170°C e 350°C, onde é possível a verificação da zona de evaporação da umidade (a) - até 170°C, do ápice de conversão da hemicelulose (275°C) e da celulose (350°C) – zona (b) e da formação do biocarvão (400 a 700°C) – zona (c).

Figura 24 – Curvas termogravimétricas da *Syagrus oleracea in natura*.



Fonte: Autor, 2016.

Na primeira região do gráfico – zona (a) – é possível estimar o percentual de umidade presente na amostra, através da perda de massa, cerca de 1%. Ao continuar com o efeito do aumento da temperatura sobre a amostra é notável o início da degradação da matéria orgânica, zona (b), perfazendo a liberação de energia e massa até a ordem de 350°C, quando alcança um valor residual de 2% de sua massa inicial. A partir daí necessita vencer a barreira da energia de ativação para conversão dos reagentes em produtos, zona (c), e conforme trata Luengo et al. (2008), desenvolve-se a degradação da lignina, ocorrendo a formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos, sendo responsável por cerca de 50% do carbono fixo no material sólido.

Através das análises termogravimétricas do material *in natura* foi possível determinar o intervalo de temperatura mais propício para produção de biocarvão utilizando o processo de pirólise. Com o propósito de realizar um comparativo entre as espécies estudadas, foram produzidos os biocarvões nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C.

### 5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A composição inorgânica elementar dos endocarpos da *Wodyetia bifurcata* e da *Syagrus oleracea in natura*, foram quantificados a partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição dos endocarpos *in natura*.

Composição (%)	<i>Wodyetia bifurcata</i>	<i>Syagrus oleracea</i>
K	69,917±0,395	53,524±0,523
Ca	11,224±0,135	12,364±0,315
Si	9,318±0,362	12,247±0,502
Fe	5,876±0,077	12,520±0,208
S	1,486±0,088	2,652±0,197
Cu	0,669±0,057	1,958±0,139
P	0,666±0,125	1,571±0,281
Zn	0,101±0,089	1,117±0,121
Ti	-	1,002±0,200
Br	0,454±0,033	0,488±0,072
Mn	0,289±0,077	0,557±0,061

Fonte: Autor, 2016.

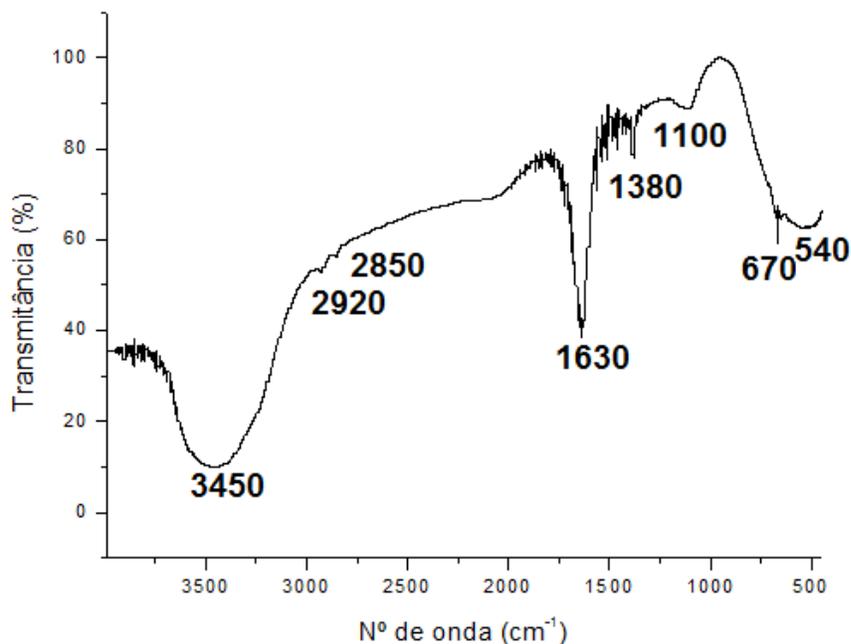
A Tabela 3 mostra que os endocarpos *in natura* apresentam uma maior concentração de potássio, totalizando mais da metade de suas respectivas composições elementares, fato que pode ser explicado pela importância deste macronutriente no desenvolvimento da planta, ajudando na assimilação da celulose (DEZOTTI, 2011).

Alguns minerais como cálcio (Ca) e manganês (Mn) foram encontrados na espécie *Wodyetia bifurcata* de forma exclusiva. Enquanto outros como zinco (Zn) e titânio (Ti) foram encontrados apenas na espécie *Syagrus oleracea*. Conquanto, esta caracterização química inorgânica se refere aos constituintes das cinzas que possam ser originárias destas biomassas. E, a depender da concentração e da disposição dos sítios ativos, estes minerais também podem auxiliar no processo de adsorção.

### 5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Na Figura 25 é apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho para o endocarpo da *Syagrus oleracea in natura*. Analisando o espectro ilustrado, pode-se destacar a presença das bandas em 3450, 2920, 2850, 1630, 1380, 1100, 670 e 540 $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 25 – Espectro na região do infravermelho da *Syagrus oleracea in natura*.



Fonte: Autor, 2016.

O espectro do FTIR da *Syagrus oleracea in natura*, Figura 25, apresenta as mesmas bandas características de amidas primárias e amins quando revela seu comprimento de onda de 3450 $\text{cm}^{-1}$ . Ainda na região de 3600-3200 $\text{cm}^{-1}$  há a presença de estiramentos de O-H, geralmente associados a presença de água, álcool, fenóis e ácidos carboxílicos. Fato que evidencia o início da degradação térmica do material, com liberação de umidade, iniciando pela hemicelulose, seguida da celulose e da lignina (FONTES et al., 2009).

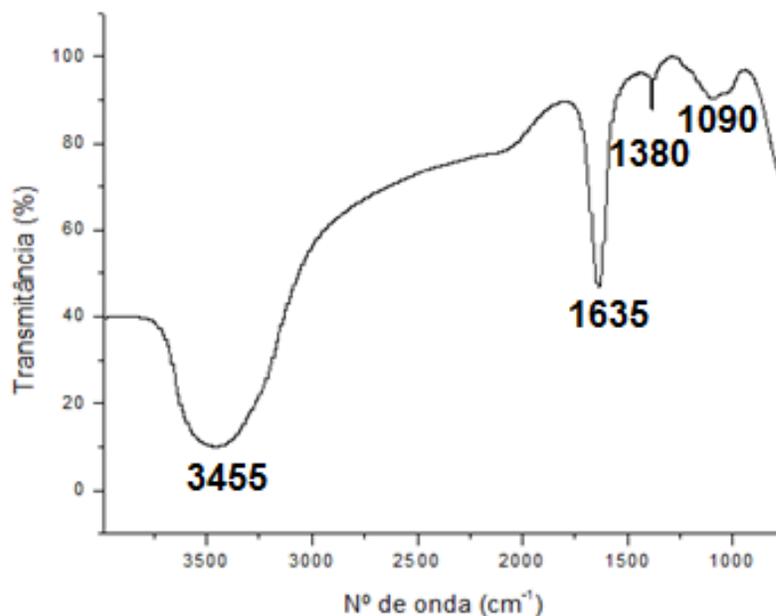
As bandas que aparecem em 2850 e 2920 $\text{cm}^{-1}$  estão associadas aos diferentes modos vibracionais das espécies C-H e N-H, matéria orgânica na amostra. Segundo Castro (2013), os espectros das bandas em 1630 $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados à vibração da amina e hidroxila, deformação de N-H (1640 – 1550 $\text{cm}^{-1}$ ) de amins primárias, e estiramento em C=O de amidas que ocorre entre 1680 $\text{cm}^{-1}$  e 1630 $\text{cm}^{-1}$ . A banda por volta de 1380 $\text{cm}^{-1}$  está associada à deformação de CH<sub>3</sub>.

Componentes da biomassa, como alcenos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois, com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, revelam-se existentes em bandas como a ligação de O-H ( $3400\text{cm}^{-1}$  e  $3200\text{cm}^{-1}$ ) e C-O-H ( $1100\text{cm}^{-1}$ ), como observado na análise (YANG, 2007; DEMIRBAS, 2000).

Já os compostos heteroaromáticos e aromáticos e aparecem em bandas na região entre  $800\text{cm}^{-1}$  e  $600\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos pela vibração de C-H. Em bandas abaixo que  $600\text{cm}^{-1}$  as vibrações de alongamento são atribuídas entre compostos halogêneos orgânicos e compostos inorgânicos (HOSSAIN et al., 2011).

Para a espécie *Wodyetia bifurcata in natura*, Figura 26, pode-se destacar a presença de grupos funcionais localizados nas bandas de  $3455$ ,  $1635$ ,  $1380$  e  $1090\text{cm}^{-1}$ . Sendo seus estiramentos similares aos da espécie *Syagrus oleracea*, já discutidos anteriormente, e conforme o esperado, pois ambas são biomassas de endocarpos.

Figura 26 – Espectro na região do infravermelho da *Wodyetia bifurcata in natura*.



Fonte: Autor, 2016.

Nota-se que diferentemente da *Syagrus oleracea*, a *Wodyetia bifurcata in natura* não apresentou bandas vibracionais na faixa de  $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos C-H e N-H. Os comprimentos de ondas referentes aos grupos químicos dos endocarpos foram similares aos obtidos por Calvete et al. (2009) e Rocha et al. (2012).

#### 5.1.4 ANÁLISES IMEDIATAS

São apresentadas na Tabela 4, a quantificação dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras *in natura* da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata*.

Tabela 4 – Análise imediatas dos endocarpos *in natura*.

Análise	( <i>W. bifurcata</i> )	( <i>S. oleracea</i> )
Umidade (%)	9,81±0,03	7,27±0,03
Cinzas (%)	4,28±0,03	3,75±0,03
Material Volátil (%)	68,76±0,03	60,58±0,03
Carbono Fixo (%)	17,15±0,03	28,40±0,03

Fonte: Autor, 2016.

A umidade presente nas amostras de ambas as espécies revela que o material está relativamente seco, podendo ser utilizado para fins de pirólise. Pois, segundo Trugilho (2012) a umidade afeta de forma negativa o rendimento e a qualidade do carvão vegetal, pois quanto maior for o teor de umidade maior será o gasto de energia durante a etapa da secagem.

O teor de cinzas da amostra de *Wodyetia bifurcata* foi um pouco superior ao da *Syagrus oleracea*., fato que deve ser contemplado nos cálculos de projetos de fornos, contudo está dentro da normalidade para biomassas (GARCIA, 2013). Ainda no teor de cinzas, é possível verificar a dimensão das análises elementares (EDX) na composição do endocarpo das espécies de estudo, pois as análises de EDX referem-se ao material inorgânico presente nas amostras (cinzas). Para ser utilizado como biocarvão, o material deve ser passível de carbonização, ou seja, ao ser submetido a degradação térmica deve manter uma quantidade significativa de carbono fixo, principalmente nas aplicações como fertilizante, e ainda no procedimento pirolítico deve ser capaz de liberar o material volátil contido nos poros, com a finalidade de aplicação na adsorção. Ao comparar, o teor de material volátil e de carbono fixo, a *Syagrus oleracea* se revelou mais favorável a produção de biocarvão no processo de pirólise, com uma maior tendência de permanecer com o material no estado sólido quando submetido a degradação térmica (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

## 5.2 RENDIMENTO DO PROCESSO DE PIRÓLISE

Através do balanço de material foi quantificado o rendimento dos produtos de pirólise, obtidos a partir da pirólise dos endocarpos da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* e, utilizando diferentes temperaturas finais de pirólise. Na Tabela 5 segue um descritivo do material obtido, sendo praticada uma incerteza de  $\pm 0,03$  na determinação dos rendimentos.

Tabela 5 – Rendimento os produtos de pirólise.

Produto	<i>Wodyetia bifurcata</i>				<i>Syagrus oleracea</i>			
	400°C	500°C	600°C	700°C	400°C	500°C	600°C	700°C
Carvão (%)	42,9	38,6	29,6	20,3	34,4	28,6	24,2	21,1
Bio-óleo (%)	36,5	38,2	42,8	49,5	42,4	46,1	48,0	49,3
Gases (%)	20,6	23,2	27,6	30,2	23,2	25,3	27,8	29,6

Fonte: Autor, 2016.

Ao observar os resultados obtidos, verifica-se que, à medida em que a temperatura final de pirólise aumenta, cai o rendimento da produção de carvão, ao tempo em que ocorre um efeito contrário na produção de bio-óleo e de gases. Fato coerente com a literatura, uma vez que, ao elevar a temperatura final de pirólise mais componentes do biocarvão se degradam (mudança do estado de excitação das moléculas), ocorrendo a mudança de fase para o líquido e o gasoso (TRUGUILHO, 2012). É possível constatar ainda que, no intervalo de estudo das temperaturas finais, ao visar um processo pirolítico para fabricar biocarvão a opção em trabalhar em temperaturas mais amenas mostra-se mais vantajosa, ao verificar a inexistência de ganho de massa, fato que não justifica a opção em operar um sistema desenvolvendo patamares mais elevados de temperaturas. A *Wodyetia bifurcata* quando comparada com a *Syagrus oleracea* atingiu um maior nível de produção de biocarvão na maior parte do intervalo de estudo.

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

Com a finalidade de investigar as propriedades físico-químicas do biocarvão e as condições a serem desenvolvidas no processo de adsorção do azul de metileno foram realizadas as análises a seguir.

### 5.3.1 PODER CALORÍFICO

Foram realizadas análises calorimétricas nos biocarvões obtidos com o intuito de destacar o potencial energético do material, onde o PCS é o poder calorífico superior e o PCI é o poder calorífico inferior, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Poder calorífico dos biocarvões.

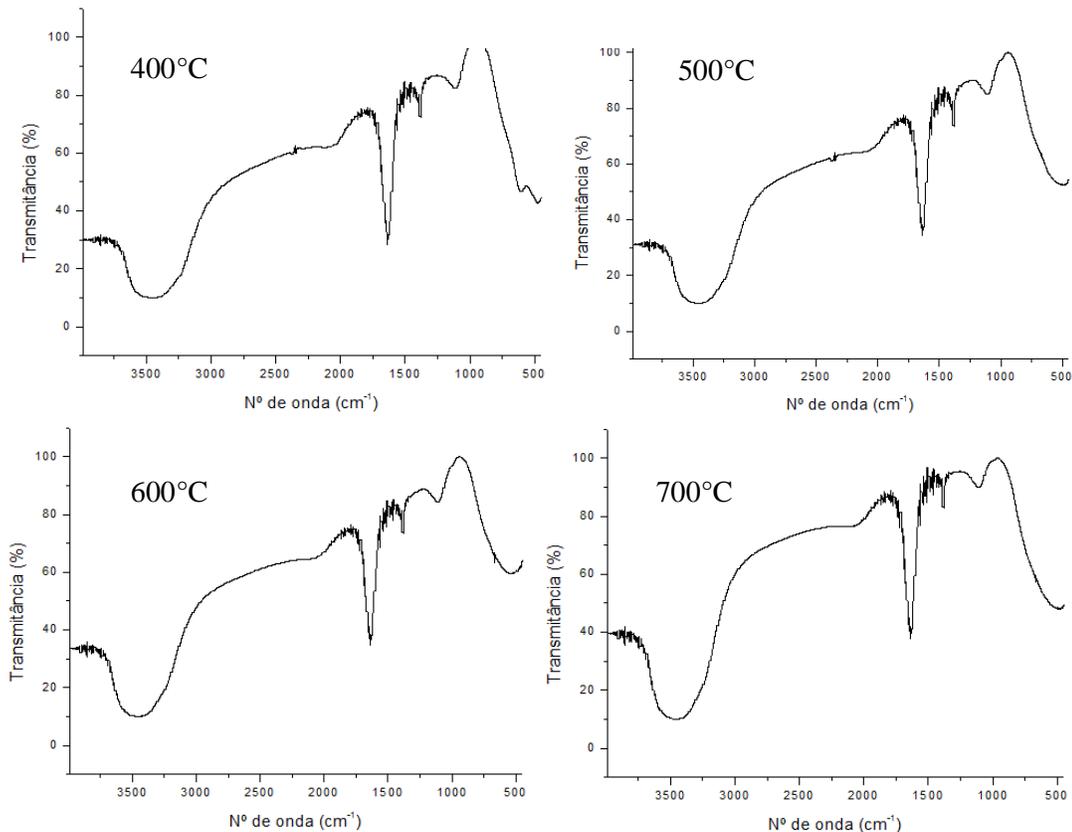
Espécie	Análise	400°C	500°C	600°C	700°C
<i>Wodyetia</i>	PCI (kcal/g)	5893,52±0,05	6291,20±0,05	6433,12±0,05	6541,86±0,05
<i>bifurcata</i>	PCS (kcal/g)	6477,37±0,05	6875,05±0,05	7016,92±0,05	7125,64±0,05
<i>Syagrus</i>	PCI (kcal/g)	6454,04±0,05	6543,16±0,05	6913,33±0,05	7019,91±0,05
<i>oleracea</i>	PCS (kcal/g)	7037,86±0,05	7126,98±0,05	7497,14±0,05	7603,73±0,05

Fonte: Autor, 2017.

O potencial energético dos biocarvões apresenta-se em um patamar característico das biomassas agrícolas. É nítida a influência da temperatura na disposição calórica do material (LORA, 2013). Ao verificar a produção do material com a finalidade dendroenergética, observa-se que o potencial alcançado pela *Wodyetia bifurcata* foi na ordem de 6541,86kcal/g de biocarvão, enquanto que a *Syagrus oleracea* obteve 7019,91kcal/g de biocarvão. No entanto, a variação calórica de ambos os materiais foi comprometida ao ultrapassar a temperatura de 600°C, pois o nível alcançado nesta condição não agregou uma notória carga energética ao material, visto uma diferença pequena entre o poder calorífico nas temperaturas de 600°C e 700°C.

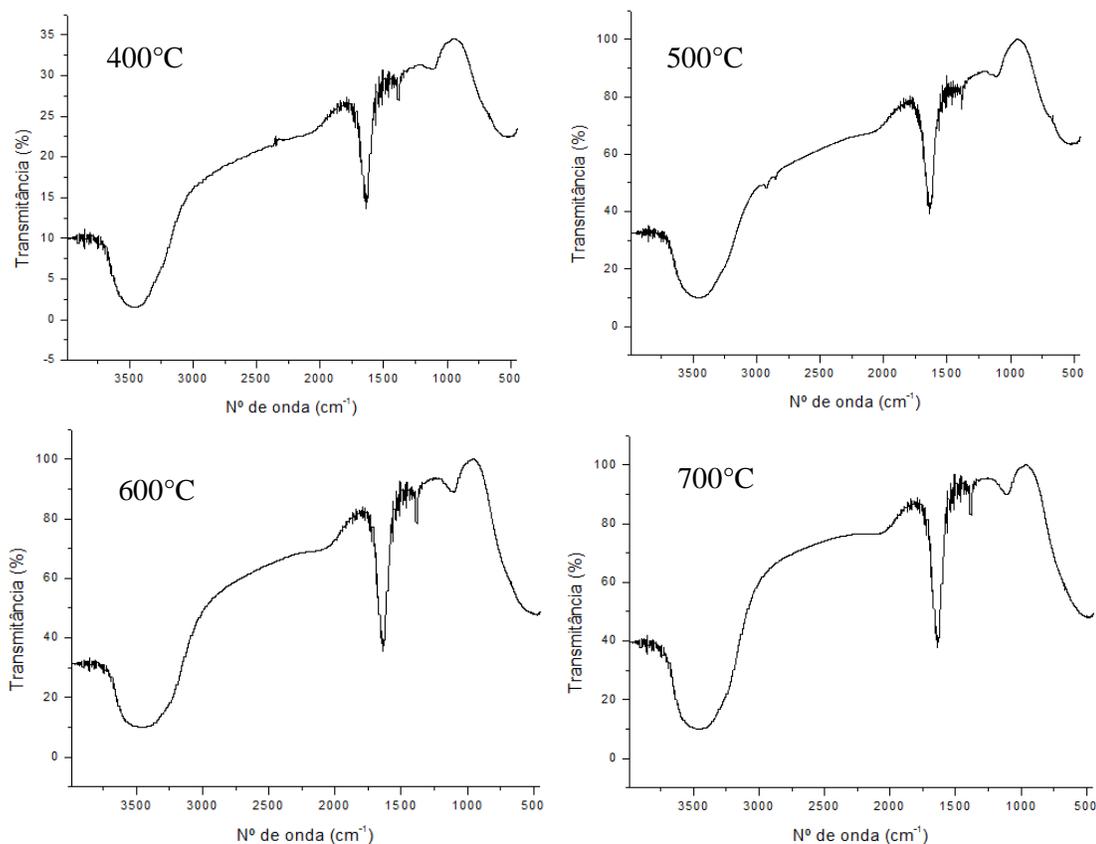
### 5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Através da literatura é possível comparar e identificar os grupos funcionais ativos associados aos diferentes biocarvões produzidos. Ou seja, a técnica de FTIR foi empregada com o intuito da determinação qualitativa dos componentes em amostras de sólidos, mais intrinsecamente, na verificação da possibilidade de acontecerem mudanças estruturais significativas nos biocarvões estudados e assim confrontados com as diferentes temperaturas finais de pirólise aos quais foram submetidos no processo produtivo. Os espectros dos biocarvões das espécies estudadas estão representados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 – Espectro na região do infravermelho dos biocarvões da *Wodyetia bifurcata*.

Fonte: Autor, 2017.

Através da análise gráfica, Figuras 27 e 28, foi observado que não ocorreram variações na manutenção dos grupos funcionais entre as diferentes temperaturas finais de pirólise. E quando comparado ao material *in natura*, também se nota a presença dos mesmos constituintes funcionais, ou seja, ocorreu apenas a variação nos níveis de concentração dos estiramentos devido ao processo de conversão térmica aplicado na biomassa.

Figura 28 – Espectro na região do infravermelho dos biocarvões da *Syagrus oleracea*.

Fonte: Autor, 2017.

A Tabela 7 contém um resumo dos grupos funcionais obtidos nos biocarvões da *Wodyetia bifurcata* e da *Syagrus oleracea* para o processo de interpretação dos resultados.

Tabela 7 – Principais grupos funcionais dos biocarvões

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Estiramento	700°C	600°C	500°C	400°C
3600 – 3200	O – H e N – H	3446	3446	3458	3446
2300	C – N	-	2363 e 2337	2369 e 2335	2383 e 2350
1630	C = O	1630	1637	1638	1637
1605	C = C	-	-	-	1617
1380	CH <sub>3</sub>	1384	1384	1387	1384
1050	C – O – H	1111	1111	1105	1111
800 – 600	C – H	-	-	606	612
600	C – C	534	495	475 e 418	470

Fonte: Santos, 2016.

### 5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Foram realizadas análises de composição mineral dos biocarvão obtidos na pirólise do endocarpo da *Syagrus oleracea*, apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição mineral dos biocarvões da *Syagrus oleracea*.

Composição (%)	Temperaturas finais de pirólise			
	400°C	500°C	600°C	700°C
<b>K</b>	63,865±0,313	67,007±0,295	57,127±0,315	58,483±0,255
<b>Ca</b>	16,529±0,161	14,562±0,134	13,120±0,143	12,045±0,100
<b>Si</b>	7,975±0,279	11,153±0,304	13,452±0,395	13,440±0,392
<b>Fe</b>	7,720±0,074	2,918±0,034	9,233±0,087	9,474±0,124
<b>P</b>	1,450±0,115	2,746±0,089	4,365±0,141	4,623±0,172
<b>S</b>	0,972±0,060	0,481±0,046	0,839±0,067	0,677±0,063
<b>Rb</b>	0,152±0,016	0,087±0,009	0,173±0,018	0,118±0,014
<b>Mn</b>	0,249±0,047	0,267±0,038	0,368±0,051	0,319±0,035
<b>Cu</b>	0,668±0,037	0,505±0,025	0,753±0,041	0,547±0,034
<b>Zn</b>	0,410±0,030	0,274±0,020	0,480±0,035	0,307±0,027

Fonte: Autor, 2017.

Através das análises de composição elementar nos biocarvões foi evidenciada a expressiva contribuição dos agentes minerais constituintes. Como agente presente em maior concentração o potássio disponível nas amostras, na ordem de 75% para a *Wodyetia bifurcata*, observado na Tabela 9, e, 62% para a *Syagrus oleracea*, ajuda na retenção de água no solo, além de ser um potencial carreador de nutrientes às plantas. Onde juntamente com o nitrogênio e o potássio, este último também disponível nas amostras em estudo, formam os macronutrientes, responsáveis pelo transporte e distribuição de minerais nos vegetais (SENHORAS, 2003).

Tabela 9 – Composição mineral dos biocarvões da *Wodyetia bifurcata*.

Composição (%)	Temperaturas finais de pirólise			
	400°C	500°C	600°C	700°C
<b>K</b>	74,528±0,313	75,637±0,257	75,008±0,392	74,892±0,302
<b>Ca</b>	14,864±0,102	12,385±0,119	12,105±0,200	11,541±0,179
<b>Si</b>	4,085±0,242	4,477±0,218	4,841±0,263	5,144±0,206
<b>Fe</b>	3,802±0,257	4,007±0,309	4,604±0,347	4,735±0,283
<b>P</b>	0,684±0,036	0,804±0,073	1,415±0,071	2,107±0,094

<b>S</b>	0,835±0,072	1,362±0,088	0,660±0,059	0,384±0,093
<b>Rb</b>	0,117±0,003	0,360±0,011	0,401±0,014	0,281±0,025
<b>Mn</b>	0,204±0,051	0,295±0,058	0,252±0,072	0,184±0,060
<b>Br</b>	0,108±0,028	0,207±0,066	0,402±0,072	0,373±0,057
<b>Cu</b>	0,289±0,034	0,236±0,047	0,255±0,017	0,262±0,039
<b>Zn</b>	0,206±0,066	0,185±0,070	0,183±0,039	0,170±0,050

Fonte: Autor, 2017.

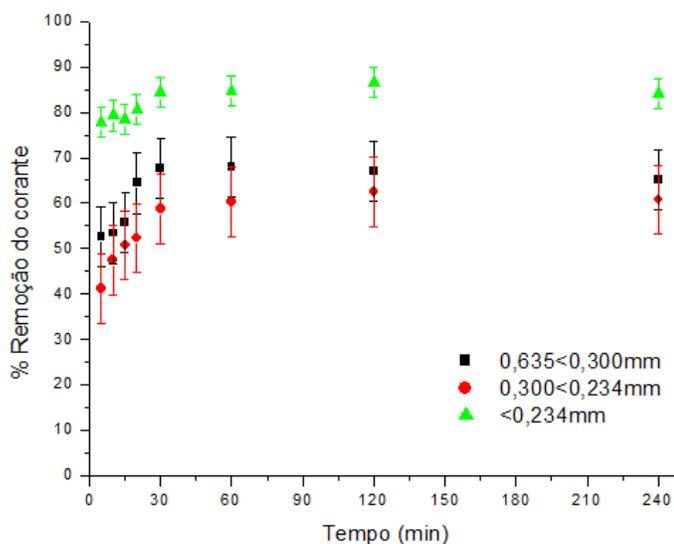
Os chamados micronutrientes também estão presentes nos biocarvões obtidos, revelando-se em concentrações significativas como o cálcio, o silício e o ferro, além da presença em forma de traços como (Zn, Cu, Mn, Rb, Br e S). Tal fato está diretamente associado ao potencial dos biocarvões e de suas cinzas, obtidas em processos de combustão, serem utilizadas como fertilizantes.

Uma outra possível aplicação é na adsorção, existindo a presença de alguns metais, como os listados na Tabela 8, e a disponibilidade por intermédio de interações físico-químicas, os biocarvões podem ser uma solução viável (BELTRAME, 2006).

#### 5.4 TESTES DE APLICABILIDADE

Foram realizados os testes de aplicabilidade para investigar a utilização dos biocarvões obtidos da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* como adsorventes. Primeiro foi fixada uma temperatura final de pirólise (700°C) para ambas as espécies, em material ainda não ativado. Na Figura 29 é apresentada a percentagem de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão da *Syagrus oleracea* em três faixas granulométricas: 0,635<0,300mm, 0,300<0,234mm e <0,234mm.

Figura 29 - % Remoção do corante X Tempo para três faixas granulométricas – *Syagrus oleracea*.

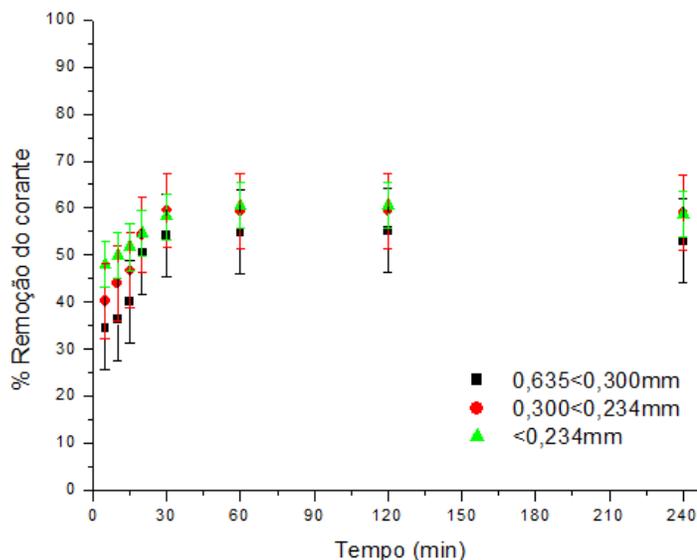


Fonte: Autor, 2017.

O biocarvão obtido da *Syagrus oleracea* apresentou muita afinidade na adsorção do corante azul de metileno, chegando a patamares de 80% de remoção do corante em 10 minutos de tempo de contato quando observado na menor granulometria (<0,234mm). O tempo observado para o equilíbrio foi cerca de 30 minutos e a porcentagem de remoção máxima na granulometria de 0,635<0,300mm foi de 68%, enquanto que a faixa de 0,300<0,234mm chegou a 63%.

Na Figura 30 é apresentada a percentagem de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão da *Wodyetia bifurcata* em três faixas granulométricas: 0,635<0,300mm, 0,300<0,234mm e <0,234mm.

Figura 30 – % Remoção do corante X Tempo para três faixas granulométricas – *Wodyetia bifurcata*.



Fonte: Autor, 2017.

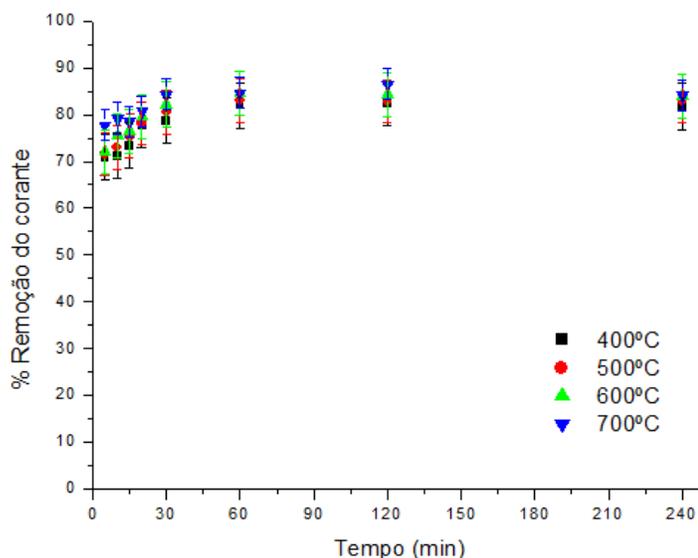
A capacidade de remoção do corante pelo biocarvão obtido da *Wodyetia bifurcata* apresentou uma rápida adsorção nas faixas granulométricas de estudo, atingindo o equilíbrio em torno de 30 minutos de tempo de contato. No entanto, seu potencial ficou comprometido alcançando a ordem de 60% de remoção máxima, nas granulometrias de 0,300<0,234mm e <0,234mm. Entre as três faixas granulométricas pesquisadas não foi significativa a distinção entre a capacidade de remoção do corante azul de metileno.

Quando comparada a capacidade adsorptiva entre os dois biocarvões é notória a expressividade dos resultados da menor faixa granulométrica (<0,234mm) no biocarvão da *Syagrus oleracea*. Possivelmente, devido à amplitude em sua área superficial específica, ou mesmo devido à presença de sítios ativos capazes de reagir com o corante estudado. Portanto, foi aplicada a mesma faixa granulométrica como critério de seleção para a *Wodyetia bifurcata* na possibilidade de interpretação comparativa entre as espécies.

O passo seguinte foi a verificação da influência das temperaturas finais de pirólise utilizando os biocarvões da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata* no processo de adsorção do corante azul de metileno, por intermédio do banho finito. Para isto, foi fixada a menor granulometria de estudo (<0,234mm) e os ensaios se desenvolveram utilizando os biocarvões obtidos nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C, sendo que os mesmos não passaram pelo processo de ativação.

Na Figura 31 é apresentada a percentagem de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão da *Syagrus oleracea* obtido em quatro diferentes temperaturas.

Figura 31 – % Remoção do corante X Tempo para quatro temperaturas – *Syagrus oleracea*.



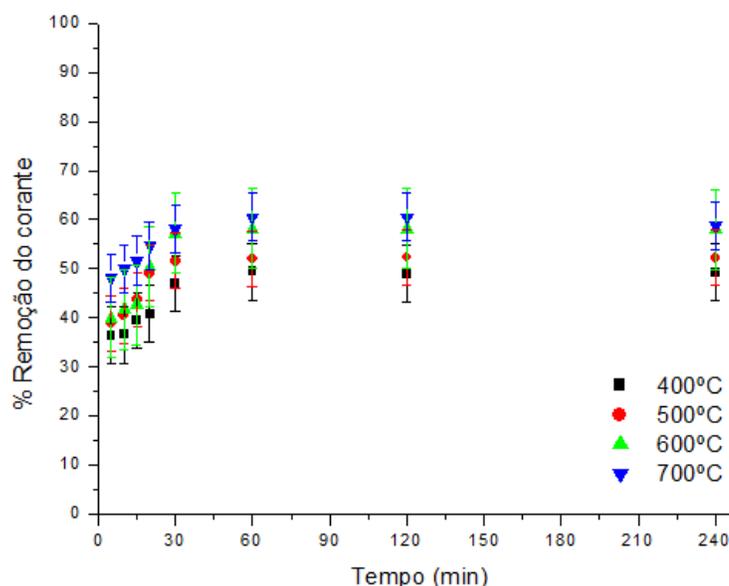
Fonte: Autor, 2017.

Entre as quatro temperaturas finais de pirólise pesquisadas não foi expressiva a distinção entre a capacidade de remoção do corante azul de metileno. Tal fato se revela atraente do ponto de vista industrial, uma vez, que não se torna necessário o alcance de temperatura mais elevadas à produção do material com capacidade mais destacada.

O tempo de equilíbrio na reação de adsorção para o biocarvão da *Syagrus oleracea*, mais uma vez foi evidenciado, na ordem de 30 minutos. E, a máxima remoção do corante obtida, atingiu o patamar de 85%.

Na Figura 32 é apresentada a percentagem de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão da *Wodyetia bifurcata* obtido em quatro diferentes temperaturas.

Figura 32 – % Remoção do corante X Tempo para quatro temperaturas – *Wodyetia bifurcata*.



Fonte: Autor, 2017.

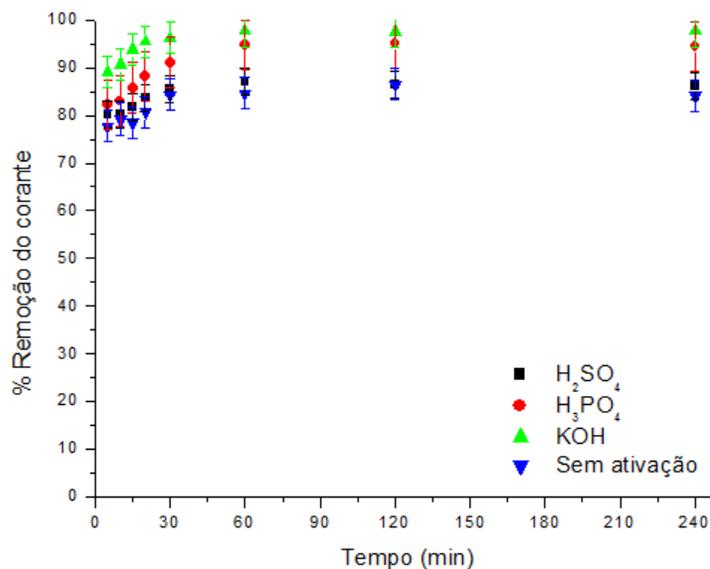
A influência da temperatura final de pirólise, segundo os parâmetros observados na Figura 32, no biocarvão da *Wodyetia bifurcata* revelam uma tendência de vantagem na adsorção do corante pelo material obtido às temperaturas mais elevadas da pesquisa (600°C e 700°C). E, quando comparado ao biocarvão da *Syagrus oleracea*, percebe-se um decréscimo no potencial de adsorção, chegando ao patamar de 60% de remoção máxima, 25% a menos.

A escolha da temperatura final de pirólise a ser fixada nas pesquisas seguintes envolvendo distintos agentes químicos ativantes, foi baseada na tendência de melhor condição possível a adsorção do corante, a temperatura mais elevada (700°C). Mesmo sendo relativamente baixa a melhoria observada a opção fundamenta-se na possibilidade de dispor uma literatura contendo o máximo alcance a ser obtido pelas espécies *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata* no tocante à adsorção do corante. Evidente que o aspecto econômico de produção do biocarvão também deve ser levado em consideração, antes de uma definição dos parâmetros de processo.

No processo de ativação do carvão foi utilizada uma metodologia própria (Anexos), seguindo parâmetros estabelecidos através das análises de caracterização do material, conforme descrição no Capítulo IV. Para a averiguação da influência, no fenômeno adsortivo, dos agentes químicos utilizados no processo de ativação dos biocarvões da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata*, foi avaliada a capacidade de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato.

Foram utilizados nos biocarvões três agentes ativantes:  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $KOH$ . A Figura 33 mostra a porcentagem de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão ativado da *Syagrus oleracea*.

Figura 33 – % Remoção do corante X Tempo para três agentes ativantes – *Syagrus oleracea*.

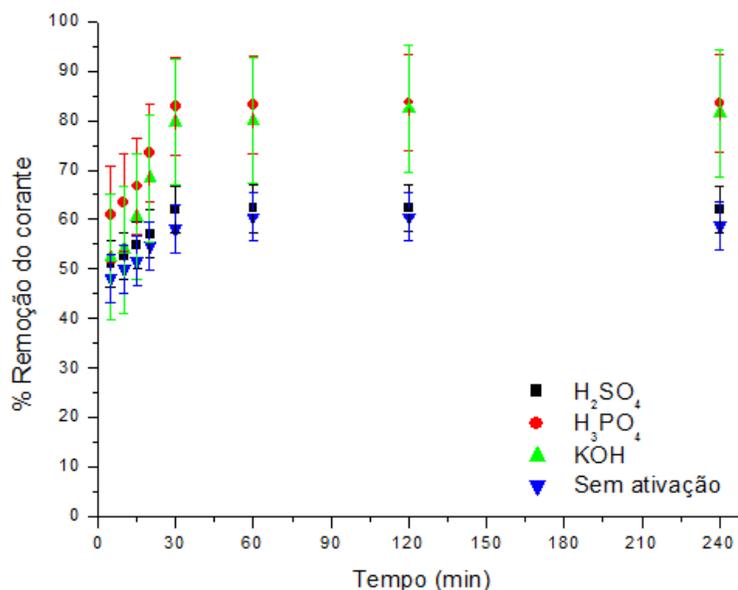


Fonte: Autor, 2017.

O comparativo gráfico entre os agentes ativantes revela uma melhoria na adsorção do corante pelo biocarvão quando ativado com  $KOH$ . Em confronto com o melhor resultado obtido sem ativação é possível verificar uma melhora sistemática com a utilização dos agentes ativantes, em destaque a utilização do hidróxido de potássio e do ácido fosfórico, alcançando níveis próximos a 98% e 94% de remoção, respectivamente (SHIRAISHI et al., 2002).

A Figura 34 mostra a porcentagem de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o biocarvão ativado da *Wodyetia bifurcata*.

Figura 34 – % Remoção do corante X Tempo para três agentes ativantes – *Wodyetia bifurcata*.



Fonte: Autor, 2017.

Concomitante ao resultado obtido no biocarvão da *Syagrus oleracea*, a expressão gráfica do biocarvão da *Wodyetia bifurcata*, Figura 34, revela uma melhoria exequível na condição adsorptiva do material, quando é utilizado o ácido fosfórico como agente ativante, em patamares de 83% de remoção do corante. O hidróxido de potássio também desempenhou uma excelente capacidade de adsorção do corante, em níveis próximos a 82%, fato que não descarta a viabilidade técnica deste reagente. A ativação utilizando o ácido sulfúrico não se mostrou promissora para os biocarvões utilizados neste trabalho.

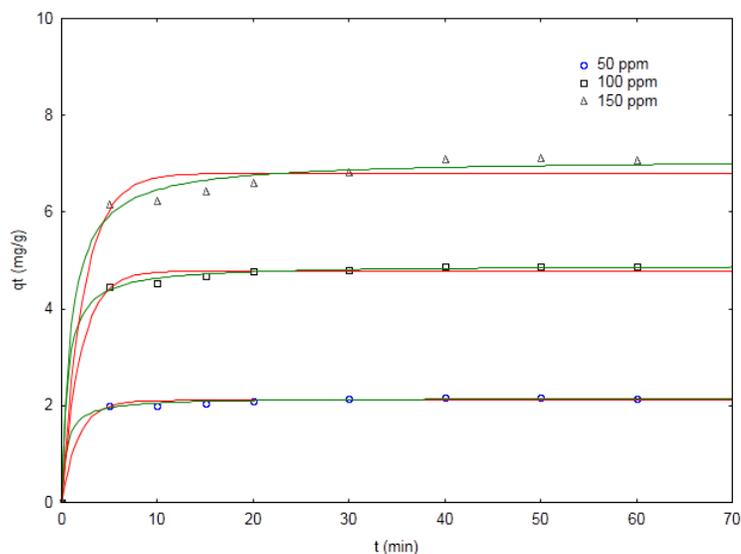
## 5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi determinado com o objetivo de mensurar a taxa de adsorção do azul de metileno pelos biocarvões, evidenciando o tempo de equilíbrio e a influência da concentração do meio. Para isto, foram fixadas as amostras contendo a menor granulometria (<0,234mm), a temperatura final de pirólise de 700°C e o agente ativante KOH, para os biocarvões da *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata* para fins comparativos entre as espécies estudadas. Além das melhores tendências de resultado nos testes de aplicabilidade, apesar de também existirem resultados promissores em diferentes condições para o adsorvente.

A Figura 35 evidencia o efeito do tempo de contato na adsorção do corante pelo biocarvão da *Syagrus oleracea* e são utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira

ordem e de pseudo-segunda ordem para predição do comportamento. Pode se observar que o tempo de equilíbrio é independente das concentrações estudadas, ocorrendo próximo aos 30 minutos. Ou seja, o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio no processo não é alterado nas diferentes concentrações iniciais do corante.

Figura 35 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (---) e pseudo-segunda ordem (---) do azul de metileno em três concentrações diferentes com o biocarvão da *Syagrus oleracea*.



Fonte: Autor, 2017.

A Figura 35 mostra que os ajustes proporcionados pelo modelo de pseudo-primeira ordem foram mais satisfatórios que os apresentados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, por apresentarem menor complexidade na aplicação prática. Os dados das constantes cinéticas e os valores estatísticos referentes aos ajustes dos modelos estão apresentados na Tabela 10, sendo o erro médio relativo ( $\varepsilon$ ) e o ajuste linear do modelo ( $R^2$ ).

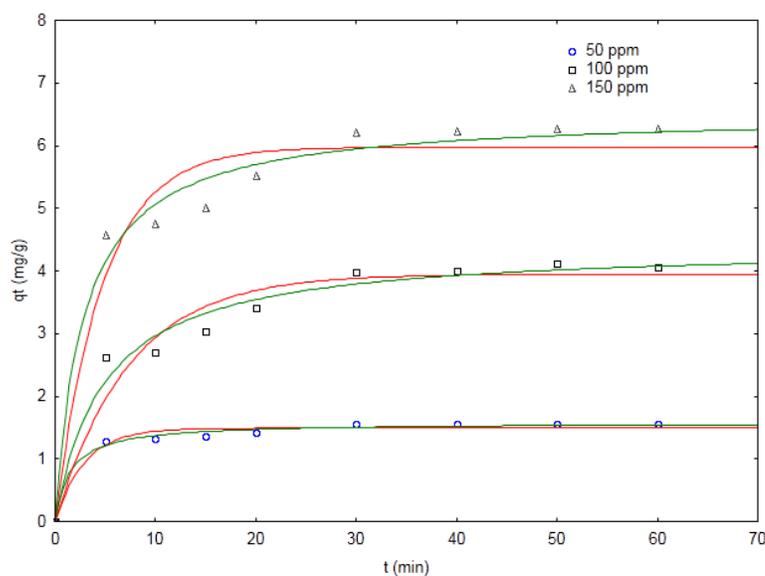
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão da *Syagrus oleracea*.

Conc. (ppm)	$q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
		$q_{e \text{ calc}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\varepsilon$	$q_{e \text{ calc}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\varepsilon$
50	2,14	2,11	0,57	0,9998	1,4218	2,16	0,90	0,9911	0,9259
100	4,80	4,78	0,51	0,9962	0,4184	4,91	0,35	0,9908	2,2403
150	6,82	6,80	0,44	0,9851	0,2941	7,10	0,14	0,9905	3,9437

Fonte: Autor, 2017.

A Figura 36 evidencia o efeito do tempo de contato na adsorção do corante pelo biocarvão da *Wodyetia bifurcata* e são utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para predição do comportamento.

Figura 36 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (---) e pseudo-segunda ordem (---) do azul de metileno em três concentrações diferentes com o biocarvão da *Wodyetia bifurcata*.



Fonte: Autor, 2017.

A análise da Figura 36, mostra que os ajustes proporcionados pelo modelo de pseudo-segunda ordem foram mais satisfatórios que os apresentados pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Os dados das constantes cinéticas e os valores estatísticos referentes aos ajustes dos modelos estão apresentados na Tabela 11, sendo o erro médio relativo ( $\epsilon$ ) e o ajuste linear do modelo ( $R^2$ ).

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão da *Wodyetia bifurcata*.

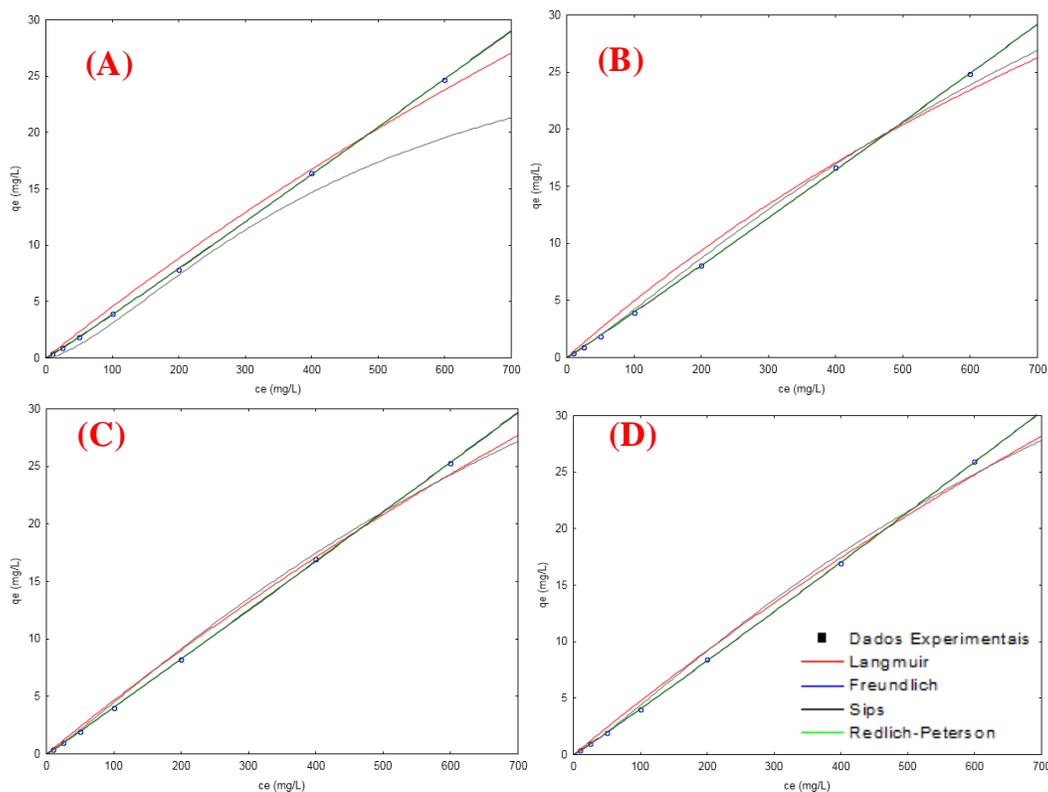
Conc. (ppm)	$q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
		$q_{e \text{ calc}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\epsilon$	$q_{e \text{ calc}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\epsilon$
50	1,55	1,49	0,34	0,9782	4,0268	1,58	0,42	0,9993	1,8987
100	3,98	3,95	0,14	0,9404	0,7594	4,41	0,05	0,9784	9,7505
150	6,21	5,98	0,21	0,9562	3,8461	6,51	0,05	0,9899	4,6083

Fonte: Autor, 2017.

## 5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para determinar o mecanismo de adsorção e interação entre adsorvente e o adsorvato foram determinadas isotermas à 25, 40, 50 e 60°C. Para definir o mecanismo e as características da adsorção é necessário encontrar o modelo de isoterma que melhor se ajusta. Para este fim, foram utilizados modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, na sua forma não-linear, para descrever os dados de equilíbrio obtidos em quatro temperaturas diferentes. Os resultados da aplicação dos modelos são apresentados na Figura 37 se referem à utilização do biocarvão da *Syagrus oleracea*.

Figura 37 - Modelos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno no biocarvão da *Syagrus oleracea* em 4 diferentes temperaturas: 25°C (A), 40°C (B), 50°C (C) e 60°C (D).



Fonte: Autor, 2017.

O aumento da temperatura gera um pequeno acréscimo da quantidade de corante azul de metileno adsorvido no biocarvão da *Syagrus oleracea*, o que indica que o processo possui características endotérmicas. A adequação dos modelos foi avaliada com base nos parâmetros obtidos, no coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e também no erro médio relativo ( $\epsilon$ ). Nota-se, a

partir da Tabela 12, que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou em todas as temperaturas avaliadas.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para a *Syagrus oleracea*.

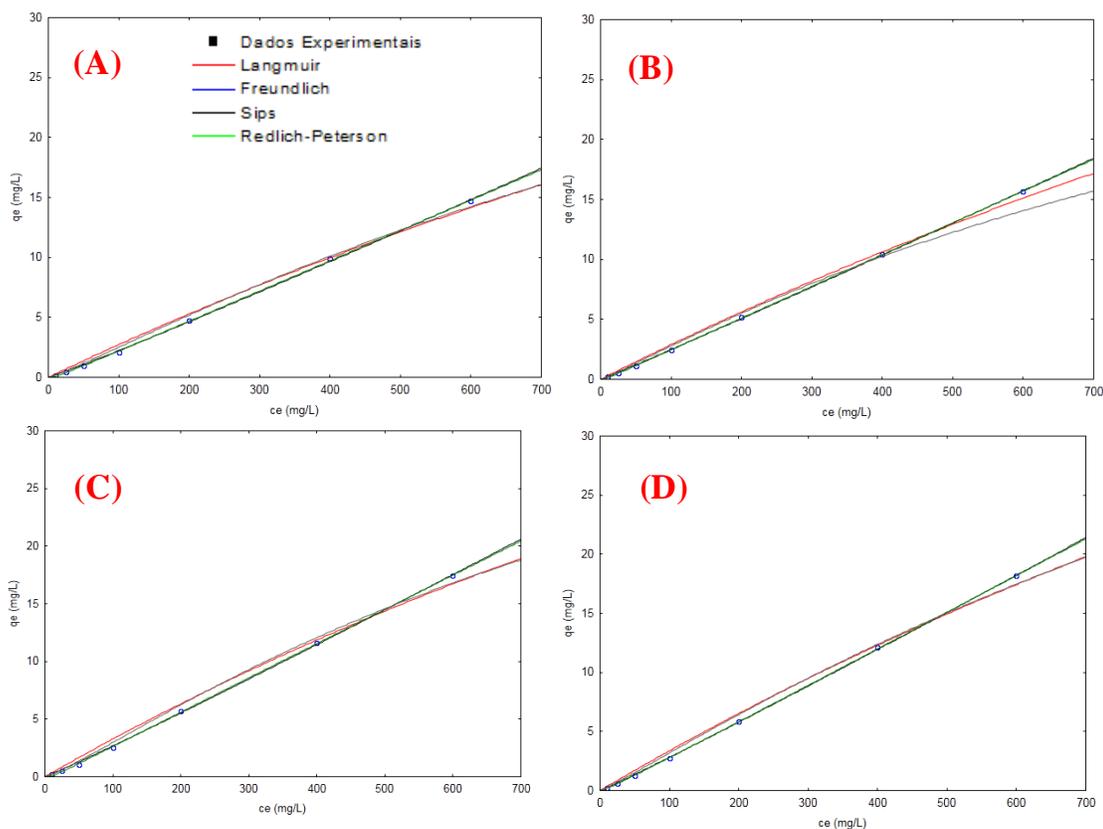
MODELOS	PARÂMETROS	25°C	40°C	50°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	150,89	92,83	159,25	159,03
	$K_L$ (L/mg)	0,0003	0,0006	0,0003	0,0003
	$R^2$	0,9904	0,9910	0,9903	0,9900
	$\varepsilon$	79,3691	16,0616	54,7253	56,5259
Freundlich	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	68,27	102,27	100,81	92,67
	N	0,96	0,97	0,97	0,97
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	0,033	0,035	0,036	0,035
	$R^2$	0,9914	0,9907	0,9903	0,9921
	$\varepsilon$	54,4016	23,8095	28,4793	25,3912
Redlich-Peterson	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	66,28	85,24	98,04	84,17
	$K_R$	0,044	0,003	0,043	0,065
	$a_R (L/mg)^\beta$	0,91	-0,90	1,63	0,95
	B	-0,389	0,002	-0,678	-0,095
	$R^2$	0,9917	0,9909	0,9923	0,9918
	$\varepsilon$	53,0326	8,5875	26,4586	17,8567
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	32,75	78,00	73,14	69,25
	$K_s (L/mg)$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	$m_s$	1,48	1,14	1,13	1,18
	$R^2$	0,9997	0,9995	0,9988	0,9990
	$\varepsilon$	4,9466	0,1025	1,4219	0,1588

Fonte: Autor, 2017.

Uma vez que a análise utilizando o  $R^2$  não foi tão distinta, outro parâmetro que pode ser utilizado como avaliador de ajuste dos modelos é a quantidade adsorvida ( $q_e$ ). Com isso, pode-se observar que o  $q_{\text{máx}}$  do modelo Sips (32,75, 78,00, 73,14 e 69,25mg/g) está bem próximo ao  $q_{\text{exp}}$  (31,13, 77,92, 72,10 e 69,14mg/g) nas temperaturas de 25, 40, 50 e 60°C, respectivamente. Fato também notório ao ser observado um menor erro médio relativo ao utilizar o modelo descrito por Sips.

Os resultados da aplicação dos modelos são apresentados na Figura 38 se referem à utilização do biocarvão da *Wodyetia bifurcata*.

Figura 38 - Modelos de isotermas de adsorção do corante azul de metileno no biocarvão da *Wodyetia bifurcata* em 4 diferentes temperaturas: 25°C (A), 40°C (B), 50°C (C) e 60°C (D).



Fonte: Autor, 2017.

É possível perceber uma tendência na aproximação dos pontos experimentais aos modelos utilizados, não sendo possível uma nítida diferenciação através da análise gráfica. Sendo fundamental a apresentação dos resultados analíticos e posterior tratamento matemático dos dados apresentados, conforme observado na sequência.

Tabela 13 – Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para a *Wodyetia bifurcata*

MODELOS	PARÂMETROS	25°C	40°C	50°C	60°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	86,43	96,78	93,11	105,25
	$K_L$ (L/mg)	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
	$R^2$	0,9902	0,9915	0,9920	0,9909

	$\varepsilon$	0,44105	55,8276	49,8013	35,9908
Freundlich	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	65,26	80,25	90,14	98,04
	N	0,95	0,97	0,95	0,96
	$K_F [(mg.L^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}]$	0,017	0,021	0,021	0,023
	$R^2$	0,9923	0,9911	0,9903	0,9935
	$\varepsilon$	25,9730	46,7290	48,1473	31,3749
Redlich-Peterson	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	56,23	67,20	74,28	80,24
	$K_R$	0,025	0,026	0,029	0,031
	$a_R (L/mg)^{\beta}$	11,68	9,52	32,90	3,21
	B	-0,93	-1,06	-1,21	-0,71
	$R^2$	0,9930	0,9924	0,9961	0,9910
	$\varepsilon$	14,0850	36,3839	40,2913	16,1515
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	48,32	42,77	46,72	67,26
	$K_s(L/mg)$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$m_s$	1,13	1,09	1,18	1,09
	$R^2$	0,9989	0,9999	0,9980	0,9991
	$\varepsilon$	0,0207	0,0468	0,0428	0,0297

Fonte: Autor, 2017.

De acordo com estes valores (coeficiente de correlação e o erro médio relativo), pode-se concluir que o mecanismo de adsorção segue preferencialmente o modelo descrito por Sips. Este modelo combina elementos das equações de Langmuir e de Freundlich, e prevê que em baixas concentrações de adsorvato, ele se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações, se reduz à isoterma de Langmuir, caracterizando adsorção em monocamada.

## **CONCLUSÕES**

---

### **CAPÍTULO VI**

---

## 6. CONCLUSÕES

- A caracterização através das análises térmicas das biomassas *in natura* revela uma faixa ótima para produção de biocarvão utilizando pirólise em patamares de temperatura de 400 a 700°C. Com relação aos minerais presentes na amostra o potássio se destacou em altos níveis de concentração obtidos em ambas as espécies. E verificou-se uma semelhança com os grupos de adsorventes relatados na literatura com os encontrados na *Syagrus oleracea* e na *Wodyetia bifurcata*.
  - O teor de materiais voláteis obtido na composição do rabo-de-raposa foi superior ao do catolé, enquanto que seu poder calorífico não conseguiu ser superior. Tal situação revela, uma possível aplicação do endocarpo de catolé como agente fertilizante e também como combustível, uma vez que seus percentuais de carbono fixo e de nível energéticos foram superiores.
  - Na comparação das diferentes temperaturas finais de pirólise empregadas, foi verificada que a temperatura de 400°C é a mais indicada ao processo de carbonização da biomassa. No entanto, vale ressaltar, que além da energia dispendida na pirólise do material deve ser levado em consideração a finalidade da aplicação do produto. Pois, as temperaturas mais altas foram melhores na adsorção do corante.
  - A realização do estudo preliminar mostrou que os biocarvões podem ser utilizados como adsorventes alternativos para a remoção de efluentes orgânicos. Sendo a menor granulometria, temperatura de 700°C e a ativação com KOH responsável pelo alcance de 98% de remoção do corante azul de metileno.
  - O estudo cinético mostrou que o equilíbrio de adsorção foi alcançado em torno de 30 minutos, independente da concentração inicial do corante em solução. E, a partir da aplicação de modelos cinéticos, foi possível confirmar que o modelo de pseudo-primeira ordem é o mais adequado pela simplificação natural do processo de adsorção do corante azul de metileno no biocarvão da *Syagrus oleracea*. Enquanto que o biocarvão da *Wodyetia bifurcata*, segundo o parâmetro de ajuste  $R^2$ , optou pelo modelo de pseudo-segunda ordem, evidenciando a ocorrência de mais de uma etapa no processo adsorptivo.
-

- A aplicação de modelos de isothermas de adsorção revelou que adsorção segue preferencialmente o modelo descrito por Sips, indicativo de adsorção em monocamada.
  - Este estudo expôs que os endocarpos da *Wodyetia bifurcata* e da *Syagrus oleracea* são atrativos a serem utilizados para a remoção de efluentes contendo contaminantes orgânicos, sendo que o catolé obteve um desempenho superior.
-

## **PERSPECTIVAS**

---

### **CAPÍTULO VII**

---

## 7. PERSPECTIVAS

- Quantificar através do balanço energético a produção dos biocarvões da *Syagrus oleracea* e da *Wodyetia bifurcata*.
  - Utilizar, nos testes de adsorção, efluentes reais e comparar os resultados obtidos com o efluente sintético para uma possível aplicação industrial.
  - Utilizar os endocarpos em experimentos de adsorção em coluna de leito fixo.
  - Realizar ensaios de dessorção e regeneração do adsorvente utilizado no processo de adsorção para a remoção de outros contaminantes.
-

## **REFERÊNCIAS**

---

### **CAPÍTULO VIII**

---

## 8. REFERÊNCIAS

ACHTEN, W. M. J.; MATHIJS, E.; VERCHOT, L.; SINGH, V. P.; AERTS, R; MUYS, B. *Jatropha biodiesel fueling sustainability? Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 1, p. 283-291, 2007.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. *Carbon* v.34, p.471, 1996.

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, p. 702-709, 2008.

ANIRUDHAN, T S; RAMACHANDRAN, M; Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Proc. Saf. Env. Prot.: Elsevier*, v. 95, p. 215-225, 2015.

ANTUNES, M. L. P.; CAMARGO, S. R. G.; JESUS, C. P.; RUSSO, A. C. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. *REA - Revista de estudos ambientais*, vol. 12, n. 2, p. 6-14, 2010.

ASAOKA, S.; YAMAMOTO, T.; KONDO, S.; HAYAKAWA, S. Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 4127-4132, 2009.

ASSIS FILHO, R. B.; MENEZES, G. A.; FERREIRA, J. M.; MOTA SOBRINHO, M. A. Avaliação do resíduo da malacocultura como adsorvente do corante remazol vermelho RR133. *X Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Guarujá-SP, 2014.

ATKINS, P. *Físico-Química - Fundamentos*, 3ª Ed., Editora LTC, 2003.

BALDISSARELLI, V. Z. Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 2006, 117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2. ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 2001.

BEZERRA, J, K, A. Remoção de benzeno e tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico Tese de mestrado. 93 f. 2017. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenharia Química, Natal – RN.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, p. 277-296, 2010.

BHATTACHARYYA, K. G; GUPTA, S. S. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, vol. 277, p. 191-200, 2006.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, vol. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. *Biochemical Engineering Journal*, Vol.30, p.184- 191, 2006.

BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corantes em água. 2008, 102f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BEYENE, HAYELOM DARGO; The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology: a review. *IJEMA: Science Publishing Group*, v. 2(6), p. 347-353, 2014.

BEYENE, HAYELOM DARGO; The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology: a review. *IJEMA: Science Publishing Group*, v. 2(6), p. 347-353, 2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando *Statistica*. 260p. E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2003.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F., DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of procion red MX 3B from aqueous solution - kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, p. 627-636, 2009.

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, vol. 269, p. 92-103, 2011 a.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the

removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, vol. 92, p. 1237-1247, 2011b.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of reactive red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 241-242, p. 146-153, 2012.

CARNEIO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174, n. 1-3, p. 694-699, 2010.

COSTA, L. C. M. produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais Tese de Doutorado. 172 f. 2007. (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Química, Belo Horizonte – MG.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, vol. 164, p. 168-177, 2010.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 399-447, 2008.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents dye removal: a review. *Bioresource Technology*, vol. 97, p. 1061-1085, 2006.

DAUPHIN, Y.; BALL, A. D.; CASTILLO-MICHEL, H.; CHEVALLARD, C.; CUIF, J.-P.; FARRE, B.; POUVREAU, S.; SALOMÉ, M. In situ distribution and characterization of the organic content of the oyster shell *Crassostrea gigas* (Mollusca, Bivalvia). *Micron*, vol. 44, p. 373-383, 2013.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *O*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química Nova*, vol. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DE LIMA, R. O. A.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potencial of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 626, n. 1-2, p. 53-60, 2007.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 220-229, 2008.

---

DIAS, J.M.;ALVIM-FERRAZ, M.C. M. ; ALMEIDA,M. F. ; RIVERAUTRILLA , DIN, A T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L.Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam. v.161, n. 2-3, p. 1522-1529, Jan. 2009.

DWIVEDI, A. D.; DUBEY, S. P.; GOPAL, K.; SILLANPAA, M. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of PB (II) and CD (II) ions. *Desalination*, vol. 267, p. 25-33, 2011.

EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; SILMANI, R.; MAMOUNI, R.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly to remove textile dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol 45, p. 533-540, 2014.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A.; EL ALBANI, A.; BARKA, N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, vol. 9, p. 16-29, 2015.

Espectrofotometria na região do visível e ultra-violeta (UV-VIS). Disponível em: <<http://cpd1.ufmt.br/ppggeo/lamuta/infra/infra.htm>>. Acesso em: 12 ago. 2016.

Estrutura molecular do corante azul de metileno. Disponível em: <<http://www.merckmillipore.com/>>. Acesso em: 13 abr. 2017.

FABRÍCIO, T. M.; et al. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com corante azul de metieno. V CONNEPI - Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, n.10, 2010.

FOLETTTO, E. L.; WEBER, C. T.; PAZ, D. S.; MAZUTTI, M. A.; MEILI, L.; COLLAZZO, G. C. Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Water Science and Technology*, vol. 67, p. 201-209, 2012.

FOMBUENA, V.; BERNARDI, L.; FENOLLAR, O.; BORONAT, T.; BALART, R. Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes. *Material and Design*, vol. 57, p. 168-174, 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, p. 2-10, 2010.

---

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 98, p.123-128, 2012.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. *Z. Phys. Chem.*, vol. 57, p. 385, 1907.

GAD, H. M. H.; EL-SAYED, A. A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, p. 1070-1081, 2009.

GIORDANO, G. Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ, Rio de Janeiro, 2007.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, p. 34-46, 2008.

GONZALEZ-SERRANO, E.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J. *IND. Eng. Chem. Res.* v.36, p.4832, 1997.

GUARATINI, C. C. L.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. *Química Nova*, vol. 23, p. 71-78, 2000.

GUELFY, L.R.; SCHEER, A.P. Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera. Trabalho de Conclusão de Curso. 44f. 2007. (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Engenharia Química, Curitiba – PR.

GULER, U.A.; SARIOGLU, M. Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 1, p. 369-377, 2013.

GÜRSES, A; HASSANI, A; KIRANSAN, A; AÇISLI, Ö; KARACA, S; Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: kinetic, thermodynamic and equilibrium approach. *J. W. Proc. Eng.: Elsevier*, v. 2, p. 10-21, 2014.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals*, vol. 5, p. 212-219, 1966.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, p. 401-411, 2007.

---

HAMESTER, M. R. R. Caracterização do carbonato de cálcio obtido de casca de mariscos e incorporação em polipropileno, 2010, 52f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Sociedade Educacional de Santa Catarina - Instituto Superior Tupy, Joinville, 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, p. 115-124, 1998.

KO, T. H.; CHIRANAIKAR, P.; LU, C. K.; LIN, C. H. *Carbon* v.30, p.647, 1992.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAGERGREN, S. *Kungliga Svenska Vetenskaps - Akademiens Handlingar*, vol. 24, p. 1-39, 1898.

LEAL, P. V. B.; ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, vol. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

LI, H.; TAN, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; SONG, Y.; YE, Y.; XIA, M. Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 217-218, p. 256-262, 2012.

LIMA, A.; GRACETTO, A.; BIONDO, C. E. G.; BATISTELA, V.; HIOKA, N.; SEVERINO, D.; MACHADO, A. E. H.; RODRIGUES, M. R.; OLIVEIRA, H. P. M. Efeito do solvente sobre as propriedades espectroscópicas do azul de metileno. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação - Universidade do Vale do Paraíba, 2007.

LIMA, ADRIANA; GRACETTO, AUGUSTO; BIONDO, CARLOS EDUARDO G.; BATISTELA, VAGNER; HIOKA, NOBORU; SEVERINO, DIVINOMAR; MACHADO, ANTÔNIO EDUARDO DA HORA; RODRIGUES, MÁIRA R.; OLIVEIRA, HUEDER P. M. de. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 11., 7., 2007, São José dos Campos, Exatas eletrônicas... São José dos Campos, Universidade do Vale do Paraíba. Disponível em: Acesso em: 21 jan. 2017.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, Z.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 90, p. 197-203, 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Units operations of chemical engineering*. Ed. McGraw Hill, 5ª ed., 1993.

---

MACEDO, J. S., Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso Tese de mestrado 106 f. 2005. (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, Engenharia Química, São Cristóvão – SE.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; FERNANDES, T. H. M.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CALVETE, T.; FAGAN, S. B. Adsorption of reactive M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, p. 1122-1131, 2011.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, vol. 268, p.117-125, 2011.

MANGUEIRA, E. S. V. Produção de carvão ativado a partir do endocarpe de coco da Baía (cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do Herbicida metribuzi. Dissertação de mestrado. 103 f. 2014. (Mestre em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraíba, Engenharia Ambiental, João Pessoa – PB.

MARTÍNEZ, M. L.; TORRE, M. M.; GUZMAN, C. A.; MAESTRI, D. M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Product*, vol. 23, p. 23-28, 2006.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDEYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metal removal from wastewater by *Moringa* pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (article in press), 2015.

MA-420 - Câmara Incubadora com Agitação Orbital (Shaker). Disponível em: <[http://www.newquimica.com.br/produtos\\_view.asp?id=120&secao=1](http://www.newquimica.com.br/produtos_view.asp?id=120&secao=1)>. Acesso em: 25 ago. 2016.

MEZITI, CHAFIKA; BOUKERROUI, ABDELHAMID. Removal of a basic textile dye from aqueous solution by adsorption on regenerated clay. *Proc. Eng.: Elsevier*, v. 33, p. 303-312, 2012.

MIRANDA, P. R. B. Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: Mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada. 2010, 86f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2010.

MITROGIANNIS, D.; MARKOU, G.; CELEKLI, A.; BOZKURT, H. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, p. 670-680, 2015.

---

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA, F. R.; ALFEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. Utilização da macrófita *Egeria densa* na biosorção do corante reativo 5G. *Engvista*, vol. 13, n. 3, p. 160-166, 2011.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, vol. 36, p. 2304-2318, 2002.

MOHAMED, M.; YUSUP, S.; MAITRA, S. Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 7, n. 1, p. 1-10, 2012.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from *Jatropha* husk, an agro-industrial solid waste. *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 85, n. 2, p.181-184, 2007.

NETA, J. J. S.; SILVA, C. J.; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS E. L. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera Mart.* como biossorvente. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 7, n.1, p. 104-119, 2012.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, vol. 59, p. 338-344, 2013.

PAIVA, T. M. N. Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoia. 2011, 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

PAZ, D. S.; BAIOTTO, A.; MAZUTTI, M. A.; BASSACO, M. M.; BERTUOL, D. A.; FOLETTO, E. L.; MEILI, L. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Science and Technology*, vol. 68, p. 441-447, 2013.

PETRIELLI, F. A. S. Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina. 2008, 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PHILIP, C. A.; GIRGIS, B. S. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* v.67, p.248, 1996.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering*, v. 95, p. 16-20, 2009.

POGGERE, PAULA ANDREIA; DAVIS, RAFAEL; MONTANHER, SILVANA FERNANDES; LOBO, VIVIANE DA SILVA. Azul de Metileno: Propriedades e

---

Tratamentos. In. Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. 3., 2011, Toledo. Anais eletrônicos... Toledo, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <[http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-doendict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iiiendict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf](http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-doendict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iiiendict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO%20S.pdf)>. Acesso em: 21 jan. 2017.

RAFATULLAH, W.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, p. 70-80, 2010.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal Phys. Chem.*, vol. 63, p. 1024, 1959.

RIMAR, K. K. P. P. Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliiana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas. 2013, 96f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, vol. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, K.; VIDAL, C. B.; BARBOSA, B. C. A.; WANDERLEY, C. R. P.; DUATE, I. C. S.; MARINHO, G. Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator eróbio de leito fixo. *Eng. Sanit. Ambient.*, vol. 15, n.1, p. 99-106, 2010.

ROUQUEROL, FRANÇOISE; ROUQUEROL, JEAN; SING, KENNETH. Adsorption by clays, pillared layer structures and zeolites. Em *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press, 1999b, cap. 11, p. 355-399.

ROUQUEROL, FRANÇOISE; ROUQUEROL, JEAN; SING, KENNETH. Introduction. Em *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press, 1999a. cap. 1, p.1-26.

ROUQUEROL, J., et al, Recommendations for the characterization porous solids, *Pure Appl. Chem.*, v.31, p.1739-52, 1994.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. Berlim: Springer, 2008, vol. 7. Molecular sieves, science and technology - Adsorption and Diffusion.

---

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, vol.118, p. 256-269, 2002.

SAYGILI, H.; GUZEL, F.; ONAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, vol. 93, p. 84-93, 2015.

SCHIAVO, D. A.; PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T. Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. *Química Nova*, vol. 23, p. 832-834, 2000.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação "Stricto Sensu" em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2008.

SELOMULYA, C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, issue 2, p. 111-122, 1999.

SEVIM, A. M.; HOJIYEV, R.; GUL, A.; CELIK, M. S. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, vol. 88, p. 25-38, 2011.

SIGMA-ALDRICH: direct blue 71 product specification. Disponível em: Acesso em: 30 de setembro de 2016.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A.; CASTILHOS JUNIOR, A. B.; ROHERS, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da Ilha de Santa Catarina. *Química Nova*, vol. 33, n. 5, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, D. F. Síntese e caracterização de biomateriais de fosfatos de cálcio a partir de conchas calcárias fossilizadas. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville - SC, 2012.

SIQUEIRA, F. R. R. M.; ALMEIDA, J. E. S.; BRITTO FILHO, E. L. Projeto de Desenvolvimento Sustentável da Pesca e Aqüicultura Alagoana - Diagnóstico Propositivo. 2008. Disponível em: <<http://www.pesca.al.gov.br/projetos/projeto-de-desenvolvimento-sustentavel-da-pesca-e-aquicultura-alagoana/AECID%20%20DIAGNOSTICO%20DE%20ALAGOAS%20-%20FINAL.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2017.

SOUZA, J, P Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa Tese de mestrado. 83 f. 2017.

---

(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Engenharia Ambiental, Ouro Preto – MG.

SUZUKI, R. M.; ANDRADE, A. D.; SOUSA, J. C.; ROLLEMBERG, M. C. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 1985-1991, 2007.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, vol. 225, p. 13-28, 2008.

TAN, C.; LI, M.; LIN, Y.-M.; LU, X.-Q.; CHEN, Z.-L. Biosorption of basic orange from aqueous solution onto dried *A. filiculoides* biomass: Equilibrium, kinetic and FTIR studies. *Desalination*, vol. 266, p. 56-62, 2011.

TANG, F.; FUDOUZI, H.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y. Preparation, of porous materials with controlled pore size and porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, p.341-4, 2004.

TSAI, W T; CHANG, Y M; LAI, C W; LO, C C; Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Appl. Clay Sci.: Elsevier*, v. 29, p. 149-154, 2005.

TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, *Fuel Processing Technology*, v. 87, p.523-530, 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, vol. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TREVIÑO-CORDERO, H.; JUAREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I., HERNANDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORAN, M. A. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products*, vol. 42, p. 315-323, 2013.

VAGO, R.; PLOTQUIN, D.; BUNIN, A. ET AL, HARD tissue remodeling using biofabricated coralline biomaterials, *J. Biochem Biophys Methods*, v.50, p.253-9,2002. CORMA, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Review Chem. Rev.*, v.97, p.2373-419, 1997.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALLE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 16, p. 245-252, 2011.

---

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; de MELO, J. C. P.; da SILVA-FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, p. 1272-1278, 2009.

VIRIYA-EMPIKUL, N. KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B.; YOOSUK, B.; CHOLLACOOOP, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 3765-3767, 2010.

WANG, J; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 427-451, 2006.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. reactive red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*, vol. 42, p. 153-158, 2013.

WANG, Y.; HU Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Time, *Energy & Fuels*; v. 27 (10), p. 5890-5899, 2013.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. *Micromeritics Instrument Corporation*, Norcross, 1997.

WEBER JR., W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, p. 31-59, 1963.

WEBER, C. T.; FOLETTTO, E. L.; MEILI, L. Removal of tannery dye from aqueous solution using papaya seed as an efficient natural biosorbent. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 224, 2013.

YAGUB, M T; SEN, T K; AFROZE, S; ANG, H M; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Coll. and Int. Sci.: Elsevier*, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. USA – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water Air Soil Pollut*, vol. 223, p. 5267-5282, 2012.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 209, p. 172-184, 2014.

---

YANG, R. T. Gas separation by adsorption processes. Butterworths, Boston, MA, U.S.A., p.26, 1987.

ZHANG, W.; DONG, L.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. Chemical Engineering Journal, vol. 173, p. 429-436, 2011.

ZHANG, Q., JING, Y. H.; SHIUE, A.; CHANG, C.T.; CHEN, B.Y.; HSUEH, C.C. Deciphering effects of chemical structure on azo dye decolorization/degradation characteristics: bacterial vs. photocatalytic method. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 43, n. 5, p. 760-766, 2012.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHERTY, W. O. S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. Industrial Crops and Products, vol. 42, p. 41-49, 2013.

---

## **TRABALHO PUBLICADO**

---

### **CAPÍTULO IX**

---

## 9. TRABALHO PUBLICADO

SIGNORELLI, S. M. C.; SILVA, T.L.; **SANTOS, K. J. L.**; SOLETTI, J. I.; VIEIRA, M. G. A. Determinação da massa específica de biomassa de plantas do nordeste do Brasil e seus biocarvões e avaliação da afinidade metálica para os íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ . XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2017, São Carlos-SP.

---

## **ANEXOS**

---

### **CAPÍTULO X**

---

## 10. ANEXOS

### ATIVAÇÃO DO BIOCÁRVÃO

#### MATERIAIS E REAGENTES

- Erlenmeyer de 1L
- 50 gramas do biocárvão
- Solução do agente ativante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{KOH}$ ) a  $8 \text{ mol.L}^{-1}$
- Água destilada
- Papel de filtro

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Em um Erlenmeyer que contém 100mL de uma solução do agente ativante ( $8 \text{ mol.L}^{-1}$ ); adicionar 10 gramas do biocárvão, em seguida colocar na incubadora e deixar agitando a 120 rpm durante 2 horas a  $T = 80^\circ\text{C}$ ;
- Após filtrar à vácuo a solução, secar em estufa a  $T = 110^\circ\text{C}$  por 12 horas;
- Submeter o biocárvão a um tratamento térmico de ativação com as seguintes condições:  
  
Temperatura máxima:  $800^\circ\text{C}$   
Taxa de aumento de temperatura:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$   
Tempo de residência: 2 horas
- Em seguida, lavar a amostra com água destilada até pH próximo de 7,00 e deixar secar na estufa por 12 horas a  $T = 110^\circ\text{C}$ .

#### REFERÊNCIAS

SCHETTINO JUNIOR, M. A. S. "Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH". Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

LILLO-RÓDENAS, M.A., LOZANO-CASTELLÓ, D., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, Carbon, 39 (2001) 741-749.

---