



ANDRÉ LABEGALINI

**OBTENÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DA
PIRÓLISE RÁPIDA DA TORTA DE PINHÃO-
MANSO: USO COMO ADSORVENTE E SUPORTE**

LAVRAS – MG

2013

ANDRÉ LABEGALINI

**OBTENÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA
TORTA DE PINHÃO-MANSO: USO COMO ADSORVENTE E SUPORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Labegalini, André.

Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso : uso como adsorvente e suporte / André Labegalini. – Lavras : UFLA, 2013.

116 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Mario Cesar Guerreiro.

Bibliografia.

1. Torta de pinhão manso - Pirólise rápida. 2. Carvão ativado. 3. Biochar - Adsorção. 4. Azul de metileno - Adsorção. 5. Vermelho reativo - Adsorção. 6. Contaminantes. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

ANDRÉ LABEGALINI

**OBTENÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA
TORTA DE PINHÃO-MANSO: USO COMO ADSORVENTE E SUPORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 22 de agosto de 2013.

Dr. Maria Lúcia Bianchi UFLA

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS – MG

2013

À minha fortaleza, minha família...

Aos meus pais que amo muito, Tadeu e Orlei, por serem exemplos de pessoas, pelo amor e dedicação, por todos os ensinamentos, pela vida, pelo apoio nas tomadas de decisões, e por sempre estarem ao meu lado. Por serem os motivos para levantar a cada caída. Por nunca medirem esforços para meu crescimento.

Por serem a minha vida....

Aos meus irmãos Henrique e Guilherme por serem amigos, companheiros, pelos sábios conselhos. Às minhas cunhadas, Fânia e Ana Flávia, pelo apoio e carinho...

À minha sobrinha Bianca, pela saudade, por cada sorriso que deixa a vida mais fácil e bela, por ser uma das razões de se viver e por ser o reinício...

À minha vó Maria, que nos deixou antes que este trabalho pudesse ser concluído, pela dolorosa saudade...

À minha noiva, Márcia Cavalcante, por estar ao meu lado em todos os momentos. Pelo amor e carinho, pelo apoio neste trabalho e por me acalmar quando precisava...

Aos avós, tios e primos....

Por todos vocês que são essenciais em minha vida, e por quem tenho um amor incondicional...

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por ter me dado saúde, coragem e força para me levantar e continuar lutando.

Ao meu pai e à minha mãe por serem exemplos e lutarem a qualquer preço por essa vitória, e por serem o meu refúgio e meu alicerce. Por tudo que sei e sou.

Aos meus irmãos e cunhadas, pelo apoio em minhas decisões. E por sempre estarem ao meu lado, durante esta jornada.

À minha sobrinha Bianca, que, mesmo não sabendo o que se passa neste mundo, foi minha inspiração em muitos momentos de desilusão. Por cada sorriso, cada abraço e por cada “Tio Dé”, que me revigorava.

A minha noiva Márcia, por todo amor e carinho. Por toda inspiração. Por estar ao meu lado nesta etapa da vida. Por ser especial e fazer parte da minha vida e ser o meu grande amor.

Ao Prof. Guerreiro, por quem tenho grande admiração. Pela orientação, pela amizade, pelos ensinamentos e conselhos, pela confiança, pelo exemplo como pessoa e profissional. Minha eterna gratidão.

Aos professores da UFLA, em especial do Departamento de Química e do programa Agroquímica, pelos ensinamentos, saberes e amizades.

Ao amigo Joális, pela ajuda neste trabalho, pelas conversas e conselhos. Pelas cachaças e dores de cabeça. Igualmente aos amigos e professores Jonas e Guerreiro, pelas horas e conversas.

Aos amigos de laboratório, Aline Gomes, Aline Tireli, Aline Marques, Aline Medeiros, Ana Cláudia, Anelise, Eliane, Iara, Estella, Grasi, Paulize, Cris, Kassiana, Valéria, Guilherme, Deise, Will, Ana “Carol”, Priscila, Carlos Candido, Raphaela, Robson, Tales, Pamyra, Bianca, Sabrina, Mery, e a todos do

“bloquinho” que contribuíram direta ou indiretamente. Obrigado pela amizade, sem ela este trabalho seria impossível.

A amiga Tireli, pela ajuda nas análises, pelas conversas e conselhos. Ao amigo Carlos Candido, pela ajuda no MEV e Raios-X e, também, pela amizade. À amiga Roberta Prado pela ajuda.

A todos os amigos de Lavras, por todo tempo e companhia, que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Aos funcionários do DQI, Shirley, Ana(s), Lidiany, Dedé, e demais funcionários que direta e indiretamente contribuíram para o bom andamento deste trabalho.

Aos funcionários do laboratório de Análise Foliar, Jussara, Liege, Marcelo e Wilsinho pela amizade e companhia.

Aos amigos de Monte Sião. Pelo companheirismo pela vida toda. Pela saudade!

Ao Laboratório Multiusuário de Biomateriais, do Departamento de Engenharia Florestal da UFLA, na pessoa do aluno Thiago, que auxiliou na realização das análises TG e elementares.

Ao Departamento de Engenharia, na pessoa do professor Pedrão, por ter cedido a torta utilizada neste estudo.

Ao IFMT pela liberação para terminar este trabalho.

A CAPES pela concessão de bolsa.

E a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, com a minha formação. O meu eterno muito obrigado a todos!

RESUMO

Na busca por fontes de energia renováveis, buscando evitar problemas ambientais, algumas alternativas apresentam grande interesse, por exemplo, a produção de biodiesel a partir de oleaginosas como pinhão manso. No entanto, esta atividade é responsável pela geração diária de toneladas de biomassa, um resíduo sólido denominado torta. Outra alternativa é a conversão termoquímica da biomassa, como é o caso da pirólise rápida da torta de pinhão manso. Neste processo, são formados produtos gasosos, líquidos e sólidos como o biochar. Objetivou-se neste trabalho a produção de biochar, a partir da torta de pinhão manso e carvão ativado, a partir do biochar produzido, bem como a suportar estes materiais com ferro e cobre e testá-los quanto às capacidades de adsorção. Portanto, a torta de pinhão manso foi caracterizada quanto aos teores de umidade, cinzas, extrativos, análise elementar (CHNS-O), análise termogravimétrica (TG), bem como sua caracterização lignocelulósica. Posteriormente, realizou-se o processo de pirólise rápida da torta de pinhão manso bruta, o biochar obtido foi caracterizado por TG, CHNS-O, espectroscopia vibracional, na região do infravermelho (FTIR), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O biochar, também, foi avaliado quanto à sua capacidade de adsorção das moléculas modelo azul de metileno (AM) e vermelho reativo (VR). Foram produzidos carvões ativados, utilizando o biochar como precursor e dois agentes ativantes, cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e carbonato de potássio (K_2CO_3), testando sua adsorção para AM e VR. Os carvões ativados foram caracterizados por CHNS-O, TG, FTIR, DRX, MEV e EDS. Após essa etapa, o biochar e os carvões ativados foram avaliados como suportes catalíticos impregnando-os com ferro, cobre e ambos. Estes materiais catalíticos, também, foram caracterizados por CHNS-O, TG, FTIR, DRX, MEV e EDS. Os materiais produzidos apresentaram-se como potenciais adsorventes para os contaminantes AM e VR em meio aquoso. O carvão ativado com carbonato de potássio CAK apresentou uma adsorção para o AM ($179,19 \text{ mg.g}^{-1}$), inferior quando comparado ao biochar ($210,87 \text{ mg.g}^{-1}$), já o carvão ativado com cloreto de zinco (CAZ), superior ($424,03 \text{ mg.g}^{-1}$). Para a molécula modelo VR, as capacidades de adsorção foram: biochar $278,03 \text{ mg.g}^{-1}$; CAK $280,56 \text{ mg.g}^{-1}$; e CAZ $423,53 \text{ mg.g}^{-1}$. Entre todos os materiais com metais suportados produzidos, o carvão ativado com cloreto de potássio e suportado com ferro e cobre (CAZ-FC) foi o que mais adsorveu a molécula modelo AM ($572,12 \text{ mg.g}^{-1}$), e o ativado com cloreto de potássio mas suportado apenas com ferro (CAZ-F) o que mais adsorveu a molécula modelo VR ($380,93 \text{ mg.g}^{-1}$).

Palavras-chave: Torta de pinhão manso. Pirólise rápida. Biochar. Carvão ativado. Adsorção.

ABSTRACT

In the search for renewable energy sources, seeking to avoid environmental issues, a few alternatives present a large interest, such as the production of biodiesel from oilseeds such as jatropha. However, this activity is responsible for the daily generation of tons of biomass, a solid residue denominated pie. Another alternative is the thermochemical conversion of the biomass, as in the case of the fast jatropha pie pyrolysis. This process forms gas, liquid and solid products such as biochar. The objective of this work was the production of biochar from jatropha pie, and activated carbon from the produced biochar, as well as supporting these materials with iron and copper, testing their adsorption capacities. Therefore, jatropha pie was characterized regarding moisture, ash, extractives, elemental analysis (CHNS - O), thermogravimetric analysis (TG), as well as its lignocellulose characterization. Subsequently, the fast pyrolysis of crude jatropha pie process was performed, and the biochar obtained was characterized by TG, CHNS-O, infrared vibrational spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The biochar was also evaluated for its adsorption capacity of the methylene blue (MB) and reactive red (VR) molecules. Activated carbons were produced using biochar as precursor and two activating agents, zinc chloride ($ZnCl_2$) and potassium carbonate (K_2CO_3), testing its adsorption for AM and VR. The activated carbons were characterized by CHNS-O, TG, FTIR, XRD, SEM and EDS. After this stage, the biochar and the activated carbons were evaluated as catalyst support imbuing them with iron, copper, and a combination of both. These catalytic materials were also characterized by CHNS-O, TG, FTIR, XRD, SEM and EDS. The produced materials were presented as potential adsorbents for AM and VR contaminants in an aqueous medium. The carbon activated with potassium carbonate CAK presented an inferior AM adsorption (179.19 mg g^{-1}), when compared to biochar (210.87 mg g^{-1}), while the carbon activated with chloride zinc (CAZ) was superior (424.03 mg g^{-1}). For the VR template molecule, the adsorption capacities were: biochar 278.03 mg g^{-1} ; CAK 280.56 mg g^{-1} and CAZ 423.53 mg g^{-1} . Among all materials produced with supported metals, carbon activated with potassium chloride supported with iron and copper (CAZ - FC) was the one which most adsorbed AM model molecule (572.12 mg g^{-1}), and the carbon activated with potassium chloride but only supported with iron (CAZ - F) was the one which most adsorbed the VR template molecule (380.93 mg g^{-1}).

Keywords: *Jatropha curcas* L. pie. Fast pyrolysis. Biochar. Activated carbon. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação estrutural da celobiose	20
Figura 2	Representação estrutural hipotética da hemiceluloses de Tamarix austromongolica	21
Figura 3	Representação estrutural da lignina de madeira <i>Fagus sylvatica</i>	22
Figura 4	Representação estrutural da parede celular de material lignocelulósico	23
Figura 5	Planta piloto do reator.....	44
Figura 6	Reator com leito fluidizado(a) e areia/sílica(b) utilizada no reator	44
Figura 7	Rotâmetro e válvula de alimentação de ar	45
Figura 8	Reservatório de alimentação com a torta de pinhão manso	46
Figura 9	Rosca sem fim (a) e agitador rotativo (b) do reservatório de alimentação	46
Figura 10	Ciclone	47
Figura 11	Reservatório de coleta do biochar (a) reservatório com o biochar (b).....	48
Figura 12	Biochar.....	48
Figura 13	Análise termogravimétrica da torta de pinhão manso (a) e do biochar (b).....	59
Figura 14	Espectros vibracionais na região do infravermelho do biochar e torta de pinhão manso	61
Figura 15	Difratograma de raios-X do biochar	62
Figura 16	Micrografias da torta de pinhão manso bruta (a) e biochar (b).....	64
Figura 17	Cinética de adsorção AM e VR no biochar.....	66

Figura 18	Estruturas moleculares das moléculas modelo dos corantes AM (a) e VR (b).....	68
Figura 19	Isoterma de adsorção do AM e de VR pelo biochar	69
Figura 20	Análise termogravimétrica para o Biochar, CAK e CAZ	73
Figura 21	Análise termogravimétrica para os materiais obtidos a partir do Biochar.....	74
Figura 22	Análise termogravimétrica para os materiais obtidos a partir do CAK.....	75
Figura 23	Análise termogravimétrica dos materiais obtidos a partir do CAZ	76
Figura 24	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o Biochar, CAK e CAZ.....	78
Figura 25	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais obtidos a partir do Biochar	79
Figura 26	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais obtidos a partir do CAK	80
Figura 27	Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais obtidos a partir do CAZ.....	80
Figura 28	Difratograma do biochar, do CAK e CAZ.....	82
Figura 29	Difratograma para os materiais obtidos a partir do Biochar	83
Figura 30	Difratograma para os materiais obtidos a partir do CAK	84
Figura 31	Difratograma para os materiais obtidos a partir do CAZ.....	84
Figura 32	Micrografias do Biochar(a), Biochar-F(b), Biochar-C(c) e Biochar-FC (d)	86
Figura 33	Micrografias do CAK(a), CAK-F(b), CAK-C(c) e CAK-FC (d) ...	89
Figura 34	Micrografias dos materiais CAZ(a), CAZ-F(b), CAZ-C(c) e CAZ-FC (d)	92

Figura 35	Cinética de adsorção para Biochar (a), Biochar-F (b), Biochar-C (c), Biochar-FC (d), CAK (e), CAK-F (f), CAK-C (g), CAK-FC (h), CAZ (i), CAZ-F (j), CAZ-C (k) e CAZ-FC (l)	97
Figura 36	Isotermas de adsorção para Biochar (a), Biochar-F (b), Biochar-C (c), Biochar-FC (d), CAK (e), CAK-F (f), CAK-C (g), CAK-FC (h), CAZ (i), CAZ-F (j), CAZ-C (k) e CAZ-FC (l).....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Nomenclatura dos materiais produzidos.....	54
Tabela 2	Composição lignocelulósica da torta de pinhão manso	56
Tabela 3	Análise elementar da torta de pinhão manso	57
Tabela 4	Análise elementar do biochar.....	58
Tabela 5	Análise elementar por EDS (em %) da torta de pinhão manso e do biochar	65
Tabela 6	Parâmetros de Langmuir para a adsorção de AM e VR no biochar e o ajuste da isoterma para o biochar	69
Tabela 7	Análise elementar dos materiais	71
Tabela 8	Teores das massas (%) dos resíduos das análises termogravimétricas	77
Tabela 9	Análise elementar por EDS para os materiais obtidos a partir do Biochar.....	88
Tabela 10	Análise elementar por EDS para o CAK e os materiais obtidos a partir dele	91
Tabela 11	Análise elementar por EDS para o CAZ e para os materiais obtidos a partir dele.....	94
Tabela 12	Capacidades máximas de adsorção dos materiais.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
Biochar-C	Biochar com cobre suportado
Biochar-F	Biochar com ferro suportado
Biochar-FC	Biochar com ferro e cobre suportados
C_0	Concentração inicial no teste de adsorção
CA	Carvão ativado
CAK	Carvão ativado com K_2CO_3
CAK-C	Carvão ativado com K_2CO_3 e com cobre suportado
CAK-F	Carvão ativado com K_2CO_3 e com ferro suportado
CAK-FC	Carvão ativado com K_2CO_3 e com ferro e cobre suportados
CAs	Carvões ativados
CAZ	Carvão ativado com $ZnCl_2$
CAZ-C	Carvão ativado com $ZnCl_2$ e com cobre suportado
CAZ-F	Carvão ativado com $ZnCl_2$ e com ferro suportado
CAZ-FC	Carvão ativado com $ZnCl_2$ e com ferro e cobre suportados
C_{eq}	Concentração de equilíbrio no teste de adsorção

K_L	Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir
q_{eq}	Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
VR	Vermelho reativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Biomassa	19
2.2	Torta de Pinhão Manso	25
2.3	Processos termoquímicos	26
2.3.1	Biochar	31
2.4	Carvão Ativado	32
2.4.1	Produção de Carvão Ativado	34
2.5	Adsorção	36
3	MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1	Caracterização da Torta de Pinhão Manso	39
3.1.1	Umidade	39
3.1.2	Cinzas	40
3.1.3	Extrativos	40
3.1.4	Lignina	41
3.1.5	Holocelulose	41
3.1.6	Celulose	42
3.1.7	Hemiceluloses	42
3.1.8	Análise elementar (CHNS-O)	43
3.1.9	Análise Termogravimétrica	43
3.2	Pirólise Rápida	43
3.3	Caracterização do biochar	49
3.3.1	Análise elementar (CHNS-O)	49
3.3.2	Análise Termogravimétrica	49
3.3.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ..	50
3.3.4	Difratometria de Raios-x	50
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	50
3.4	Análises de adsorção do biochar	51
3.4.1	Cinética de adsorção	51
3.4.2	Testes de adsorção	51
3.5	Preparação do carvão ativado a partir do biochar	52
3.6	Preparação dos materiais contendo Fe (10%) e/ou Cu (15%) suportados	53
3.6.1	Caracterização dos materiais	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Composição da Torta de Pinhão Manso	55
4.1.1	Umidade e Cinzas	55

4.1.2	Composição lignocelulósica	56
4.1.3	Análise elementar (CHNS-O).....	57
4.2	Caracterização do biochar obtido	58
4.2.1	Análise Elementar (CHNS-O).....	58
4.2.2	Análise Termogravimétrica da torta e biochar	59
4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ..	60
4.2.4	Difratometria de Raios-x.....	62
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	63
4.2.6	Análise de adsorção do biochar	65
4.2.6.1	Cinética de adsorção	66
4.2.6.2	Testes de adsorção.....	67
4.2.7	Caracterização dos materiais.....	70
4.2.7.1	Análise Elementar (CHNS-O).....	70
4.2.7.2	Análise Termogravimétrica	73
4.2.7.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ..	77
4.2.7.4	Difratometria de Raios-x.....	82
4.2.7.5	Microscopia eletrônica de varredura	85
4.2.8	Análises de adsorção	95
4.2.8.1	Cinética de adsorção	95
4.2.8.2	Testes de adsorção.....	98
5	CONCLUSÃO	104
	REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia é uma das atividades que mais degradam o ambiente, principalmente, pela emissão de poluentes e exploração de recursos naturais não renováveis. Em consequência do fato de grande parte da energia consumida no mundo vir de combustíveis fósseis, fontes não renováveis, os problemas ambientais decorrentes da utilização destes, como o aquecimento global, estão cada vez mais evidentes.

Em busca de fontes renováveis, de modo a diminuir o consumo de combustíveis fósseis, algumas alternativas se apresentam bastante interessantes, como é o caso da produção de biodiesel, um combustível produzido, a partir de qualquer matéria prima oleaginosa, sendo ela de origem vegetal ou animal, e que pode ser obtida por diferentes rotas, tais como a transesterificação ou esterificação de óleos vegetais.

No Brasil há dezenas de espécies oleaginosas, nativas e introduzidas, que podem ser usadas na produção do biodiesel. Entre essas, destaca-se o pinhão manso, que gera uma enorme quantidade de co-produto, denominado torta, que apresenta características físicas e químicas semelhantes a de outras biomassas lignocelulósicas e que necessitam de uma destinação correta, como o seu aproveitamento energético.

Uma alternativa para produção de combustíveis seria a conversão termoquímica de biomassas, oriundas de várias atividades, tais como: agroindustriais, de papel e celulose e da produção de madeira, além de outros materiais lignocelulósicos como a torta de pinhão manso.

A conversão termoquímica se faz como uma nova concepção de tratamento de resíduos de biomassas, e vem se consolidando como uma tecnologia viável para o reaproveitamento integral das matérias primas lignocelulósicas, como madeira e seus resíduos, bagaços e rejeitos da cana-de-

açúcar, resíduos agrícolas, matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos, etc. Destaca-se na literatura atual que a tecnologia que apresenta maior potencial de aplicação em conversão termoquímica de biomassas é a pirólise rápida.

A pirólise rápida é um tipo de conversão térmica da biomassa em energia, na qual se utilizam elevadas temperaturas em um ambiente inerte, fornecendo produtos gasosos, líquidos, denominados bio-óleos, e sólidos chamados de biochar. Este último é um material carbonáceo poroso, com grande quantidade de carbono fixo e é constantemente utilizado como um condicionador de solos, conferindo a esses maiores fertilidade e qualidade.

Portanto, pelo fato do biochar apresentar elevado conteúdo de carbono fixo e superfície porosa, neste trabalho avaliou-se a capacidade de adsorção de um biochar obtido pela pirólise rápida da torta de pinhão manso. Nos testes de adsorção foram empregados como modelo de adsorvatos o azul de metileno e o vermelho reativo. Também foram produzidos carvões ativados, utilizando o biochar como precursor e posterior testes de adsorção, empregando-se os mesmos adsorvatos citados anteriormente, a fim de saber se o novo processo térmico influencia na adsorção dos materiais. Após os testes de adsorção dos materiais (biochar e carvão ativado do biochar), avaliou-se o uso dos mesmos como suportes de catalisadores heterogêneos metálicos, impregnando-os com ferro ou cobre e, ainda, ambos os metais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa

Biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal (SAIDUR et al., 2011), que pode ser transformada e fornecer energia, seja como calor ou como eletricidade. Outras definições excluem os materiais orgânicos que foram transformados por anos, como o carvão mineral ou o petróleo, pois consideram a biomassa apenas como material orgânico de fontes vivas (EOM et al., 2011), como cana-de-açúcar, madeira, resíduos agroindustriais, dentre outros.

Além das definições citadas, há várias outras para biomassa, entre elas a quantidade total de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; o material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese (SULLIVAN; BALL, 2012); matéria prima carbonada em estado sólido (PEREIRA et al., 2012); a massa das células de plantas, animais e microrganismos usados como matérias-primas em processos microbiológicos (LIMAYEM; RICKE, 2012).

As biomassas ou matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza (SAIDUR et al., 2011; YANG et al., 2013), sendo compreendidas, majoritariamente, pelos materiais agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras (CASTRO; PEREIRA JÚNIOR, 2010; EOM et al., 2011).

A estrutura lignocelulósica refere-se à parte do vegetal que forma a parede celular (FENGEL; WEGENER, 1989), constituída por uma matriz dura e fibrosa (PASANGULAPATI et al., 2012), onde fibras flexíveis de celulose e hemiceluloses estão inseridas em uma matriz de lignina, uma macromolécula tridimensional de natureza aromática (SAIDUR et al., 2011). Internamente, as

fibrilas da fração celulósica encontram-se dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material.

A celulose é um polímero natural, linear, constituída de unidades de glicose (SJOSTROM, 1981); é o principal componente presente na biomassa lignocelulósica, compreendendo de 40 a 80 % (CARRIER et al., 2011) resultando num polímero de alta massa molecular. Apresenta regiões nitidamente cristalinas (YANG et al., 2013), resultado da compactação das cadeias de celulose em decorrência das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares das cadeias (SULLIVAN; BALL, 2012). A celulose apresenta como unidade básica duas unidades de glicose que recebem o nome de celobiose (Figura 1) e se decompõem a temperaturas entre 250°C e 350°C (PASANGULAPATI et al., 2012).

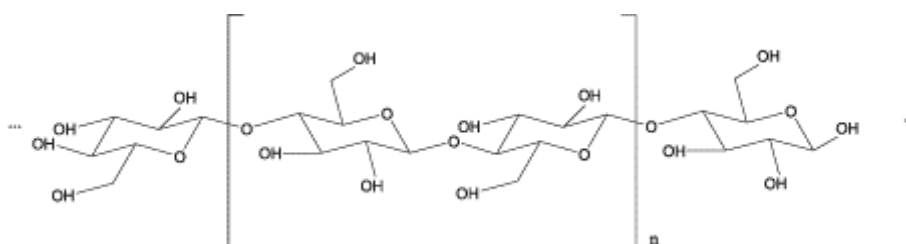


Figura 1 Representação estrutural da celobiose

Fonte: Castro e Pereira Júnior (2010)

A hemiceluloses é outro polissacárido natural e é o segundo componente da biomassa em quantidade (15-35%) (LIMAYEM; RICKE, 2012) e juntamente com a celulose forma a estrutura chamada holocelulose. No entanto, enquanto que na celulose as ligações são sempre de monômeros de celobiose, na hemiceluloses existem várias unidades básicas além da glicose, como a xilose, a galactose, etc (SULLIVAN; BALL, 2012; YANG et al., 2013) (Figura 2). Como consequência, a hemiceluloses é uma macromolécula não sendo considerado um

polímero, como na celulose, o que faz com que a hemiceluloses tenha uma estrutura amorfa e seja menos resistente fisicamente, sofrendo pirólise em temperaturas entre 200-280°C (PASANGULAPATI et al., 2012).

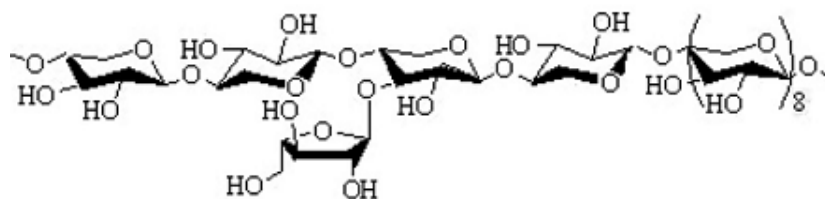


Figura 2 Representação estrutural hipotética da hemiceluloses de *Tamarix austromongolica*

Fonte: adaptado de Sun et al. (2011)

A lignina, outro componente da biomassa lignocelulósica, é uma macromolécula amorfa e heterogênea (FENGEL; WEGENER, 1989), que envolve os polissacarídeos da biomassa. Tem um alto peso molecular (SULLIVAN; BALL, 2012) e é o terceiro componente em maior proporção (10-25%) (CARRIER et al., 2011). A lignina é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada constituída de uma variedade de unidades de fenilpropano substituídas com hidroxilas ou grupo metoxi.

A lignina funciona como um agente ligante para aglomeração da celulose e hemiceluloses formando ligações covalentes com a primeira (YANG et al., 2013). É uma macromolécula aromática natural, exibindo uma estrutura extremamente complexa, onde as várias cadeias não lineares formam ligações cruzadas, o que resulta numa estrutura em rede (Figura 3), com massa molecular que pode atingir os 10000 Da. A biomassa vegetal com elevado conteúdo de lignina apresenta uma maior resistência mecânica (SAIDUR et al., 2011).

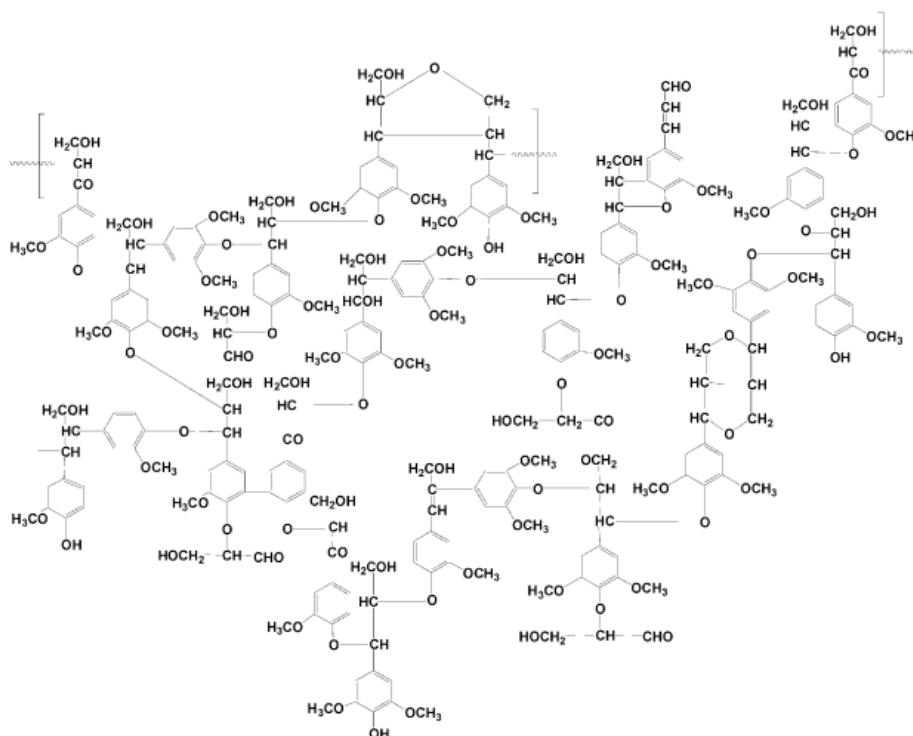


Figura 3 Representação estrutural da lignina de madeira *Fagus sylvatica*

Fonte: Adaptado de Mohan, Pittman e Steele (2006)

As propriedades físicas e químicas de ligninas diferem, dependendo da tecnologia de extração ou isolamento (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006), pois a lignina é, inevitavelmente, modificada e parcialmente degradada durante o isolamento. Os estudos sobre a decomposição térmica da lignina separada não necessariamente coincidem com o comportamento da pirólise deste componente quando ele está presente na biomassa original. A lignina sofre pirólise, na faixa de temperatura de 80-500°C (CARRIER et al., 2011) e, durante pirólise, fornece compostos fenólicos pela clivagem de ligações éter e de ligações carbono-carbono. A lignina é o componente mais resistente na decomposição quando comparado com a holocelulose. Portanto, a biomassa de origem vegetal é

tipicamente constituída por holocelulose e lignina (SAIDUR et al., 2011; SULLIVAN; BALL, 2012), compreendendo, aproximadamente, 90% em massa da biomassa original (PASANGULAPATI et al., 2012), que variam em proporção nas diferentes espécies e apresentam funções estruturais importantes. A dificuldade em converter materiais lignocelulósicos em insumos químicos é atribuída às características morfológicas existentes entre eles (Figura 4) (YANG et al., 2013).

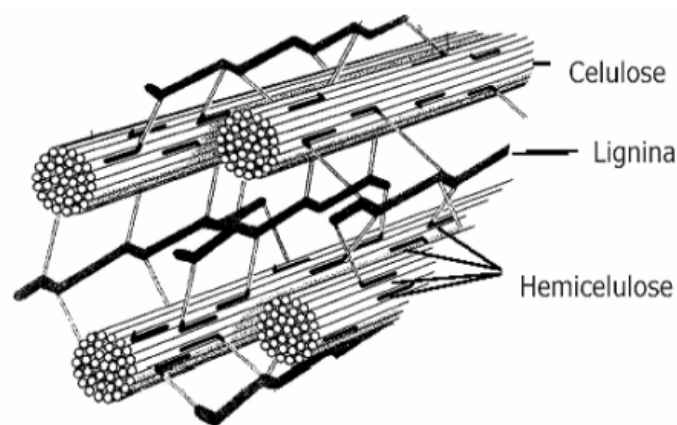


Figura 4 Representação estrutural da parede celular de material lignocelulósico
Fonte: Olivier-Bourbigou, Magna e Morvan (2010)

As biomassas, também, apresentam compostos de baixos pesos moleculares que são chamados de extrativos, embora em baixa quantidade, os extrativos são responsáveis pela cor ou voláteis da biomassa, além de apresentar alguns compostos aromáticos que conferem resistência à biomassa contra fungos e insetos e os extrativos são compostos que podem ser extraídos, usando solventes polares ou apolares. Exemplos de compostos extrativos são os terpenos, alcaloides, compostos fenólicos, óleos essenciais, etc (EOM et al., 2011).

As biomassas, também, contêm compostos inorgânicos que podem inibir ou catalisar a decomposição térmica da biomassa (SULLIVAN; BALL, 2012), aparecem na forma de cinzas após a pirólise. Seu teor é desprezível em madeiras (0,3 a 1% m/m), contudo, pode ser maior em resíduos como no bagaço de cana (3%p/p) ou, significativamente, elevado como na palha de arroz (23% m/m). Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg (SAIDUR et al., 2011; VASSILEV et al., 2012).

Assim a biomassa, semelhante aos combustíveis sólidos fósseis, é uma mistura complexa e heterogênea de matéria orgânica e inorgânica (VASSILEV et al., 2012). No entanto, essa pode ser reduzida, reciclada, reutilizada e aproveitada para produzir energia e isso a torna uma alternativa que pode ajudar a reduzir a necessidade de outras fontes, especialmente as não renováveis (VIAKARI; VEHEMAANPERÄ; KOIVULA, 2012).

A biomassa, quando produzida por meios sustentáveis, emite, durante a conversão, aproximadamente a mesma quantidade de carbono que é consumida durante o crescimento da planta. E, considerando que composição básica do material lignocelulósico depende da espécie da planta (KIM, H. et al., 2012), a quantificação e a caracterização da composição química de uma biomassa são os passos iniciais e mais importantes durante a investigação e aplicação de tal combustível (SAIDUR et al., 2011).

Biomassa, como os resíduos agrícolas, como os subprodutos da cadeia produtiva do biodiesel pode ser utilizada em processos de conversão da biomassa em energia.

2.2 Torta de Pinhão Manso

O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de qualquer matéria prima oleaginosa, sendo elas de origem vegetal ou animal, como óleos vegetais, gorduras de animais, ou óleos de fritura, microalgas (CHOUHAN; SARMA, 2013) dentre outros.

O Brasil tem oleaginosas que são matérias-primas de qualidade para a obtenção do produto, a exemplo dendê, soja, babaçu, girassol (ZUNIGA et al., 2011), pinhão manso dentre outras espécies da flora nacional (LA ROVERE; PEREIRA; SIMÕES, 2011).

O pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta pertencente à família Euphorbiaceae, é uma pequena árvore ou arbusto distribuído nas regiões tropicais e subtropicais do mundo (KOH; MOHD GHAZI, 2011). A planta é tolerante ao estresse, resistente à seca, cresce em terras áridas e semi-áridas. Produz sementes oleaginosas com elevado teor de óleo de 43% a 59% (ATABANI et al., 2013), superior ao da maioria das oleaginosas utilizadas atualmente no mercado de biocombustíveis (MURATA et al., 2012). Seu óleo é utilizado na fabricação de tintas, sabões, lubrificantes, fármacos e constitui matéria-prima para a obtenção do biodiesel (CONTRAN et al., 2013).

A pesquisa e o desenvolvimento no setor de combustíveis, obtidos de fontes renováveis, são responsáveis por uma crescente demanda por biomassas de origem vegetal (KOH; MOHD GHAZI, 2011). O uso de sementes de pinhão manso, para extração de óleo e emprego na produção de biodiesel, é responsável pela geração diária de toneladas de um resíduo sólido proveniente da prensagem das sementes, denominado torta, representando cerca de 50% em massa da semente (LIANG et al., 2010).

Algumas tortas de oleaginosas vegetais podem ser diretamente utilizadas como insumo nutricional para seres humanos ou animais; outras, como as do pinhão manso, apresentam constituintes tóxicos como os ésteres de forbol (PRASAD et al., 2012) e alguns fatores antinutricionais como inibidores de tripsina, fitatos, lectina e curcina (KOH; MOHD GHAZI, 2011), uma proteína altamente tóxica similar, a ricina, oriunda da extração do óleo da mamona. Isso torna a torta de pinhão manso imprópria para a alimentação animal, mesmo que apresente valores elevados de proteína bruta (19% a 27% em massa).

Uma característica importante da torta de pinhão manso, além das citadas acima, é a presença de uma grande quantidade de massa celulósica (carbono fixo e lignina), atingindo valores de 14% a 36% de celulose, 5% a 27% de hemiceluloses e 12 a 40% de lignina (KIM, K. et al., 2013; LIANG et al., 2010), dependendo da variedade e cultivo. Apresenta, também, grande potencial energético, disponibilizando grande quantidade de energia na conversão termoquímica, sem, no entanto, requerer a sua destoxicação.

Assim, na produção de biodiesel com óleo de pinhão manso, o resultado energético não se restringe ao biocombustível líquido, os coprodutos ou subprodutos, como a torta, podem ser utilizados como fonte de biomassa no processo de pirólise rápida. Com este processo é possível o aproveitamento total da biomassa, dando a esse rejeito uma finalidade mais nobre.

2.3 Processos termoquímicos

Os processos de conversão da biomassa podem ser classificados em três grupos: os processos físicos, os biológicos e os termoquímicos. No primeiro, não há alteração da composição química original da matéria prima, sendo utilizados como preparação da biomassa para outros processos de conversão (BRIDGWATER, 2012). Exemplos de processos físicos são: densificação,

compactação de resíduos na forma de pellets, moagem ou picagem e extração mecânica do óleo em filtro prensa.

Os processos biológicos, que geralmente são desenvolvidos em biomassa com alto teor de umidade à temperatura ambiente, incluem a fermentação alcoólica e a digestão anaeróbia para produção de biogás (VIAKARI; VEHEMAANPERÄ; KOIVULA, 2012).

Já nos processos termoquímicos da biomassa, são utilizadas temperaturas e/ou pressões elevadas para alterar a sua estrutura química (KIM, K. et al., 2013).

Os principais processos termoquímicos são a gaseificação, a liquefação e a pirólise. A aplicação de cada um destes métodos depende da composição da biomassa a tratar e, também, dos produtos que se pretende obter (KIM, S. et al., 2013), fatores que irão influenciar a viabilidade técnica, ambiental e econômica de cada um dos processos (PARK, Y. et al., 2012).

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de materiais que têm como objetivo principal a produção de compostos gasosos pelo aquecimento em presença de ar, oxigênio ou vapor (MA et al., 2012). Os produtos da gaseificação podem ser utilizados como combustível em caldeiras, motores de combustão interna, turbinas a gás, pilhas e em síntese de compostos orgânicos (PEREIRA et al., 2012). Embora existam vários processos de gaseificação, estes ocorrem a temperaturas que podem variar entre 700 e 900°C para otimizar a produção de gás (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011). Nas duas últimas décadas, a gaseificação de produtos derivados da biomassa, como meio de obtenção de produtos químicos, tem sido alvo de interesse crescente (MIAO et al., 2013).

A liquefação é a conversão da biomassa em produtos líquidos, utilizando altas pressões (12-30 MPa) e temperaturas moderadas (250 – 350°C)

(AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012). Esses produtos são utilizados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria.

O principal processo de conversão termoquímica da biomassa é a pirólise que é a decomposição térmica da biomassa (KIM, S. et al., 2013), um processo de quebra das ligações químicas das cadeias carbônicas pelo calor fornecido à biomassa em um ambiente inerte, sem ou com baixa concentração de oxigênio, a uma temperatura entre 350-550°C (BRIDGWATER, 2012).

De acordo com Mohan, Pittman e Steele (2006), durante a pirólise, as mudanças gerais que ocorrem podem ser resumidas da seguinte forma e ordem, transferência de calor a partir de uma fonte. Início das reações primárias de pirólise, nesta etapa, os compostos orgânicos de baixas massas moleculares evaporam restando o carvão. Os voláteis são condensados, para maximizar o volume de líquidos; reações secundárias podem produzir o alcatrão.

Outras decomposições térmicas, reforma, mudança de gás, a recombinação de radicais e desidratações, também, podem ocorrer, que são uma função do tempo, do processo de residência/ temperatura / pressão de reator.

A pirólise é considerada um processo de oxidação-redução, produzindo carvão a partir da redução de componentes da biomassa, e oxidação e hidrólise de outros, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (ISAHAK et al., 2012). É um processo semelhante à gaseificação, porém, a conversão ocorre a temperaturas inferiores a este processo, e seu objetivo é a formação de um produto líquido de coloração escura, denominado de óleo piro lítico, ou bio-óleo. Também forma produtos sólidos, chamados de biochar e gasosos, que são, de um modo geral, compostos de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves (MA et al., 2012).

A qualidade dos produtos formados, assim como seus rendimentos, é influenciada pelas condições operacionais empregadas (PARK, H. et al., 2012).

Em geral, a pirólise é controlada pela taxa de aquecimento do material (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006), no entanto, outros fatores podem interferir no processo de pirólise, como o tipo de biomassa e sua composição, o tamanho da partícula, a velocidade do gás de inertização, o tempo de pirólise e a temperatura final do processo (BRIDGWATER, 2012).

Das variáveis da reação, a temperatura é a mais significativa porque influencia a conversão da biomassa e a distribuição de produtos (CANTRELL et al., 2012). À medida que aumenta a temperatura, há maior degradação dos componentes e a fração de gases aumenta e o resíduo sólido aparece como biochar, já à baixa temperatura, há maior rendimento de biochar e muito pouco produto líquido.

Com relação à taxa de aquecimento, de modo geral, quando a temperatura é aumentada muito rapidamente, há tendência de formação de voláteis, já quando o aquecimento é gradual há favorecimento de frações sólidas, o biochar (CANTRELL et al., 2012). Portanto a decomposição térmica de biomassa pode ser realizada para obter uma variedade de produtos com diferentes aplicações: gases combustíveis, gases olefinicos, frações de óleo, coque, biochar, etc.

Existem vários tipos de pirólise, de acordo com as condições em que esta ocorre, que têm o objetivo de maximizar ou minimizar determinada fração dos produtos, dentre elas a pirólise lenta ou a pirólise rápida, dependendo das condições operacionais que são usadas.

A pirólise lenta (também designada por carbonização) utiliza baixas taxas de aquecimento (menores que 2 °C/s), baixas temperaturas (menores que 500 °C) e tempos de residência dos produtos elevados (VARDON et al., 2012), para maximizar a produção de resíduos sólidos, como o carvão.

Ao contrário, a pirólise rápida utiliza elevadas velocidades de aquecimento (100 a 200 °C/s), baixos tempos de residência (entre 0,5 a 2s) e

temperaturas moderadas (cerca de 600 °C) na ausência de oxigênio (BRIDGWATER, 2012).

Os principais parâmetros para o processo de pirólise rápida, de acordo com Isahak et al. (2012), são: altas taxas de aquecimento, biomassa finamente moída; temperatura de reação controlada; baixo tempo de residência da biomassa e resfriamento rápido dos vapores. O processo de pirólise rápida compreende uma etapa de pré-tratamento que é a secagem da biomassa, para conter menos de 10% de umidade (BRIDGWATER, 2012), além da moagem do material para se obter tamanho de partículas em torno de 2mm.

Os produtos da pirólise rápida podem assim ser divididos 60-75% em peso de bio-óleo líquido, 15-25% em peso de biochar e 10-25% em peso de gases (BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; WANG et al., 2011) não condensáveis, dependendo da matéria-prima utilizada e da temperatura de funcionamento do reator.

Estima-se que mais de 200 produtos são formados como intermediários durante a pirólise de biomassa (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Como a celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica, e como sua pirólise ocorre ao longo de quase toda a faixa de temperatura, é iniciada a 250°C (PASANGULAPATI et al., 2012). Em vários trabalhos, ou autores realizaram a pirólise da celulose pura para compreender o mecanismo da decomposição térmica da biomassa como um todo durante o processo (HUANG et al., 2011; ISAHAK et al., 2012; LU et al., 2011; RONSSE et al., 2012; SIENGCHUM; ISENBERG; CHUANG, 2013). Nesses trabalhos, os autores apresentaram como resultados que, a temperaturas inferiores a 400°C, a celulose sofre redução de polimerização, formação de radicais, eliminação de água, formação de carbonilas, produção de monóxido e dióxido de carbono, restando apenas resíduos carbonizados, o biochar.

O reator é uma das partes de maior importância no processo de pirólise rápida (BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Entre os mais utilizados estão os reatores de leito fluidizado, ablativo, de cone rotativo, reator a vácuo e de leito fluidizado circulante (ISAHAK et al., 2012).

Os reatores de leito fluidizado circulante proporcionam controle de temperatura e possibilitam uma boa transferência de calor às partículas da biomassa (ISAHAK et al., 2012), e o tempo de residência de sólidos é controlado pela taxa do fluxo de gás de fluidização. Geralmente seu leito é constituído de areia aquecida o que permite melhor distribuição da temperatura dentro do reator. Outra vantagem deste tipo de reator é o tempo de residência para o biochar que é quase o mesmo que para os vapores, favorecendo a formação de maior quantidade deste produto (BRIDGWATER, 2012).

O tipo de reator de pirólise, os parâmetros de reação (temperatura, tempo de residência, pressão e catalisador) e o tipo e das características da biomassa (tamanho de partícula, forma e estrutura) têm fortes efeitos sobre o rendimento e propriedades dos produtos formados.

2.3.1 Biochar

Biochar, um subproduto da produção de bio-óleo, obtido predominantemente pela pirólise rápida, na ausência de oxigênio, representa cerca de 25% em massa da biomassa original, é um material de carbono poroso enriquecido e produzido a partir de uma variedade de biomassa.

O biochar pode ser utilizado diretamente como um substituto do carvão vegetal, mas a sua aplicação no solo agrega maior valor, pois, quando usado como um condicionador do solo, pode aumentar sua fertilidade do solo e melhorar a sua qualidade elevando o pH (HOSSAIN et al., 2011), também, pode aumentar a capacidade de retenção de umidade e melhorar a capacidade de troca

catiônica, ajudando o solo a manter os nutrientes. Outras vantagens, associadas à utilização de biochar, como um condicionador do solo, são que pode sequestrar o carbono da atmosfera e transferi-lo para solo (LEHMANN et al., 2011), oferecendo potencial benefício ambiental e evitando a perda de nutrientes.

O biochar, também, pode ser usado como adsorvente, uma vez que possui muitas propriedades atraentes para ser utilizado para esse fim, a saber, matriz de carbono relativamente estruturada, com grande área superficial específica, estrutura micro, meso e macroporosa, grupos funcionais ativos e pH elevado, podendo desempenhar um papel importante no controle de contaminantes no ambiente. Também pode atuar como um precursor na produção de carvão ativado.

As propriedades do biochar são diferentes das do carvão ativado, embora ambos sejam materiais ricos em carbono. O biochar é um produto não totalmente carbonizado, porque a sua produção pela pirólise é, frequentemente, realizada a temperaturas mais baixas ($< 500^{\circ}\text{C}$) se comparadas ao processo de produção do carvão ativado (OLESZCZUK et al., 2012). E, à medida que a temperatura ultrapassa os 300°C , a biomassa elimina os compostos voláteis presentes na matéria que consiste em gases, óleos e alcatrão, apresentando os resíduos na forma de biochar (ZHENG et al., 2010).

Os parâmetros do processo da pirólise, principalmente a temperatura do reator e tempo de residência, são importantes na qualidade do biochar, pois a temperatura afeta a área superficial do biochar, como foi observado no trabalho de Chen et al. (2011), que determinaram a área superficial do biochar produzido a 400°C e 900°C e concluíram que a área aumentou de $120\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para $460\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, com o aumento da temperatura.

2.4 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo amorfo (MOHAMED; MOHAMMADI; DARZI, 2010), que se caracteriza por possuir uma estrutura com alta porosidade desenvolvida e elevada área superficial (ADINAVEEN et al., 2013). Características estas responsáveis pelas suas propriedades (RODRIGUEZ-REINOSO; SOLANO, 1989).

Carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos usados na indústria (BHATNAGAR et al., 2013) e são aplicados em diversas áreas, como no tratamento de poluentes atmosféricos, tratamentos de águas residuais e efluentes industriais (TREVINO-CORDERO et al., 2013), remoção de compostos orgânicos, indústrias alimentícias, química e, também, em catálise (CHEN et al., 2013), servindo de suporte ou até mesmo como catalisador.

Praticamente todos os compostos com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativados (ADINAVEEN et al., 2013) e, considerando a grande e crescente demanda do mercado econômico para este produto, o emprego de novas matérias primas que possam ser utilizadas na produção de carvões ativados se fazem necessárias (TREVINO-CORDERO et al., 2013). Alguns exemplos de matérias primas, que estão sendo utilizadas na produção de carvões ativados, são ossos de animais, serragens, algas, madeiras, resíduos agroindustriais como a cascas de arroz, bagaço de cana (ADINAVEEN et al., 2013), café, carvão mineral, além de outros materiais carbonáceos. A escolha do material a ser transformado em carvão ativado depende da sua pureza, baixo custo e ser um material abundante e renovável (CHEN et al., 2013).

Muitos esforços têm sido direcionados para a busca de tecnologias que possam ser aplicadas em sistemas ambientais, destacando o desenvolvimento de novos materiais capazes de minimizar os impactos gerados pelo setor produtivo, associado ao desenvolvimento científico e tecnológico voltados para o aproveitamento de rejeitos (AUTA; HAMEED, 2013; UNUR, 2013; ZHANG et al., 2013; ZHANG, M. et al., 2012).

Considerando, que o biochar proveniente da pirólise rápida do rejeito ou resíduo da produção do biodiesel, apresenta uma elevada massa de carbono, esse material se faz como uma alternativa interessante para a produção de carvões ativados (OLESZCZUK et al., 2012; ZHANG, M. et al., 2012), agregando valores ainda mais elevados a este material.

2.4.1 Produção de Carvão Ativado

No processo de produção de carvões ativados, a matéria prima precursora passa por, basicamente, dois processos, a carbonização ou pirólise e a etapa de ativação deste material propriamente dita (CHEN et al., 2013).

Na etapa de carbonização, a matéria passa por um tratamento térmico, em atmosfera inerte, à temperatura superior a 400°C (NAHIL; WILLIAMS, 2012), eliminando, desta forma os compostos não orgânicos, componentes voláteis e gases leves (ADINAVEEN et al., 2013). Produz uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa o que facilita a ativação deste material posteriormente. Neste processo, parâmetros como o fluxo do gás responsável pela atmosfera inerte, a natureza da matéria, a taxa de aquecimento e temperatura final do processo são fatores importantes para a qualidade e o rendimento deste produto carbonizado (SONG et al., 2013).

Após este processo de pirólise, o material carbonizado é submetido ao processo de ativação, utilizando agentes desidratantes e oxidantes (CHEN et al., 2013; YANG et al., 2010), visando ao aumento da sua área superficial, aumentando os diâmetros dos diversos poros que foram criados, aumentando, desta forma, a porosidade do carvão ativado (SONG et al., 2013). Nesta etapa, os agentes, também, são responsáveis pelas desobstruções dos poros existentes e pela criação de novos (ADINAVEEN et al., 2013), obtendo um material poroso que apresenta elevada área superficial.

Neste processo de ativação, em que são formadas as características básicas finais dos carvões ativados, como a distribuição dos poros (ADINAVEEN et al., 2013), área superficial específica e atividade química da superfície, há dois tipos de processos de ativação que podem ser utilizados, ativação física ou ativação química.

Na ativação física, o carvão é ativado mediante uso das propriedades oxidantes de alguns gases como dióxido de carbono, vapor d'água, ar, ou até mesmo misturas destes gases, a temperaturas elevadas (XIN-HUI et al., 2011). Neste processo, o produto carbonizado desenvolve extensa área superficial e estrutura de poros com dimensões moleculares. O oxigênio empregado, como agente ativante, queima as porções mais reativas do esqueleto carbônico, eliminando CO e CO₂.

Já no processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas antes da pirólise (FOO; HAMEED, 2012a). Essas substâncias são agentes desidratantes, tais como cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidróxidos de metais alcalinos (TREVINO-CORDERO et al., 2013) (KOH, NaOH), etc. Neste processo, em oposição à ativação física, a pirólise ocorre a temperaturas mais baixas, entre 400 e 800°C (XIN-HUI et al., 2011). A partir da impregnação do carvão, cada agente proporciona um determinado efeito na superfície do material durante a etapa de pirólise.

Após os processos de ativação e pirólise, o carvão ativado passa por um processo de lavagem, com ácido, água ou base para remoção de resíduos do agente ativante utilizado e desobstrução dos poros formados (YANG et al., 2010). As grandes vantagens no processo de ativação química estão relacionadas ao maior rendimento, aos menores tempos de ativação e ao baixo custo energético, já que as temperaturas de ativação normalmente podem ser mais brandas (WU; ZHANG, 2012).

2.5 Adsorção

O processo de adsorção é definido como um processo físico-químico em que uma espécie química, chamada de adsorvato, fixa-se na superfície de outra espécie denominada adsorvente (ATKINS; PAULA, 2008). Ou um tratamento físico-químico no qual as moléculas dissolvidas estão ligadas à superfície de um adsorvente por forças físico-químicas (NOROOZI; SORIAL, 2013). O processo de adsorção, basicamente, pode ser dividido entre dois tipos, a adsorção física e a adsorção química.

No processo de adsorção física, os adsorvatos ficam aderidos sobre a superfície do adsorvente, permanecendo aderidos a ele sem nenhuma reação química (TSENG, 2007), não havendo transferência ou compartilhamento de elétrons. Essas interações são forças interativas fracas, porém, de longo alcance (GARCÍA BLANCO et al., 2012). É um fenômeno reversível em que se observa a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente.

Quanto à adsorção química, ou quimissorção, há interações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, as moléculas ou átomos ficam aderidos sobre a superfície do adsorvente, por meio de uma ligação química, formando uma única camada sobre a superfície do adsorvente, sendo o processo irreversível e com liberação de energia, da ordem de uma reação química (ATKINS; PAULA, 2008).

Quando moléculas do adsorvato chegam ao adsorvente e são adsorvidas e, o mesmo número de moléculas é liberado e se estabelece uma condição de equilíbrio de adsorção, a partir daí é possível estimar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente e comparar esta capacidade entre diferentes

adsorventes (GALÁN et al., 2013). Por isso utilizam-se as relações existentes em uma isoterma de adsorção, que estabelece a relação entre a quantidade adsorvida e a quantidade de adsorvato que, ainda, permanece no sistema. Ou seja, as isotermas de adsorção são representadas pelas razões entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (q_{eq}) e a quantidade remanescente na solução neste mesmo equilíbrio (C_{eq}). A obtenção e determinação de uma isoterma de adsorção são relativamente simples, deve-se utilizar o princípio de que uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admitindo que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente, traça-se a isoterma de adsorção a partir dos dados da Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \cdot V \quad (1)$$

Em que C_0 ($mg.L^{-1}$) e C_{eq} ($mg.L^{-1}$) representam as concentrações inicial e no equilíbrio respectivamente, V (L) o volume de adsorvato e m (g) a massa do material adsorvente.

Entre os modelos matemáticos utilizados, para descrever as características de adsorção de determinados adsorventes, está o modelo de Langmuir.

A teoria envolvida no modelo de Langmuir considera que: as moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente em um número fixo de sítios homogêneos acessíveis, com localização bem definida; todos os centros ativos têm energia equivalente e, ainda, que apenas uma molécula seja capaz de ocupar um determinado sítio (TREVIÑO-CORDERO et al., 2013), formando uma monocamada. A adsorção é considerada por este modelo como reversível e não

há interação entre as moléculas adsorvidas e os centros ativos de sua vizinhança (ZHANG et al., 2013). A curva de saturação da monocamada, que ocorre quando o sistema atinge o equilíbrio, pode ser representada pela Equação 2:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Em que as constantes q_{max} e K_L são características da equação de Langmuir, que representam capacidade máxima teórica de saturação da superfície monocamada e a constante de equilíbrio do processo de adsorção, respectivamente e quanto maior o seu valor, maior a preferência de adsorção.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A torta de pinhão manso foi adquirida pelo processo de extração mecânica do óleo no Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. Os experimentos, quanto à caracterização química da torta de pinhão manso e testes de adsorção, foram conduzidos nas dependências do Departamento de Química da UFLA. O processo de pirólise rápida foi realizado no reator em escala piloto da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), campus Ituiutaba, Minas Gerais.

3.1 Caracterização da Torta de Pinhão Manso

A torta de pinhão manso foi caracterizada quanto aos teores de umidade, cinzas, extrativos, análises de compostos lignocelulósicos (lignina, celulose e hemiceluloses) e análise elementar.

3.1.1 Umidade

A determinação do teor da umidade da torta de pinhão manso foi realizada de acordo com a metodologia recomendada pela Association of Official Agricultural Chemist - AOAC (2000). Em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, pesou-se uma amostra de 2,0 g de torta de pinhão manso bruta que foi submetida à temperatura de 105°C por um período de 5 horas. O cadinho foi retirado e colocado no dessecador por cerca de 30 minutos para que atingisse a temperatura ambiente. O teor de umidade (U) da torta foi calculado pela Equação 3:

$$U (\%) = \frac{(\text{cadinho} + \text{torta bruta}) - (\text{cadinho} + \text{torta seca})}{\text{torta bruta}} \times 100\% \quad (3)$$

3.1.2 Cinzas

A determinação do teor de cinzas da torta de pinhão manso foi realizada de acordo com a metodologia recomendada pela AOAC (2000). Uma amostra de 2,0 g de torta seca e desengordurada (extração do óleo residual com hexano) foi pesada em um cadinho previamente seco e tarado e acondicionado em mufla a 550°C, por um período suficiente para a calcinação de toda a matéria orgânica, aproximadamente 8 horas. A temperatura da mufla foi abaixada até 100°C, transferindo o cadinho com as cinzas para o dessecador, até atingir a temperatura ambiente. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 4:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(\text{cadinho} + \text{cinzas}) - (\text{cadinho})}{\text{massa da amostra}} \times 100\% \quad (4)$$

3.1.3 Extrativos

Para a determinação do teor de extrativos da torta de pinhão manso, uma amostra com massa de 5,0 g foi colocada em um recipiente confeccionado com papel de filtro e, em seguida, inserido no sistema Soxhlet para ser realizada a extração. A extração foi realizada com uma sequência de solventes em ordem crescente de polaridade: hexano, diclorometano e etanol: tolueno (1:2, v/v). A amostra permaneceu no sistema por, aproximadamente, 6 horas em cada solvente e mais duas horas com água para lavagem. O papel de filtro com a amostra livre dos extrativos foi pesado e por diferença de massas, obteve-se o teor de cada extrato em relação à massa seca do material.

3.1.4 Lignina

O teor de lignina da torta de pinhão manso foi determinado de acordo com a metodologia TAPPI T-13 m-54, descrita por Tita, Paiva e Frollini (2002).

Uma amostra de 1,0 g de torta de pinhão manso sem extrativos foi colocada em um béquer de 50,0 mL onde foram adicionados 15,0 mL de ácido sulfúrico 72% sob agitação e tampado com um vidro de relógio. A mistura ficou sob agitação por 5,0 minutos e depois foi mantida em banho a 19°C, por 2 horas sendo agitada frequentemente. Após esse período, transferiu-se a mistura para um béquer de 1000,0 mL, foram adicionados 560,0 mL de água destilada, aqueceu-se a mistura até a fervura, permanecendo nesta temperatura por 4 horas. Durante esse período adicionou-se água fervente para manter o volume da mistura constante.

Após esse período, a mistura permaneceu em repouso até a sedimentação do material insolúvel, filtrou-se em funil de placa porosa, previamente seco e tarado. O resíduo foi lavado com 500,0 mL de água destilada quente e seco em estufa a 105°C por 8 horas. Determinou-se o teor de lignina por diferença de massa.

3.1.5 Holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido de acordo com a metodologia de Browning (1963 apud ABREU, 2011). Uma amostra de 2,0 g da torta de pinhão manso previamente seca a 105 °C foi colocada em um erlenmeyer de 125,0 mL

juntamente com 2,0 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 2,0 mL de uma solução de ácido acético 1:5 (v/v).

O conjunto foi tampado e colocado em banho termostático a 70 °C. A cada 45 minutos foi repetida a adição de clorito de sódio e ácido acético num total de cinco vezes. A mistura foi resfriada lentamente e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa, previamente tarado. O resíduo sólido, a holocelulose, foram lavados com água destilada fria por várias vezes e uma vez com metanol. Após este processo de lavagem, a holocelulose permaneceu na estufa a 105 °C por um período de 5 horas, até atingir peso constante. O teor de holocelulose foi determinado por diferença.

3.1.6 Celulose

O teor de celulose foi determinado, de acordo com a metodologia descrita por Kennedy, Phillips e Williams (1987 apud ABREU, 2011).

Em uma amostra de 0,1g da holocelulose seca foram adicionados 15 mL de solução de KOH 24%. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, durante 15 horas e, posteriormente, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido, a celulose, foram lavados com duas porções de ácido acético 1% (v/v) e água destilada até o pH neutro, e por último, foram lavados com etanol. A celulose foi seca em estufa a 105 °C até atingir peso constante. O teor de celulose foi determinado por diferença.

3.1.7 Hemiceluloses

O teor de hemiceluloses foi determinado pela diferença entre os teores de holocelulose e de celulose.

3.1.8 Análise elementar (CHNS-O)

Aproximadamente 3,0 mg da torta de pinhão manso bruta foram analisados quanto aos teores dos elementos C, H, N e S em um aparelho FLASH EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.1.9 Análise Termogravimétrica

O comportamento e a estabilidade térmica da torta de pinhão manso foram investigados por TGA em um analisador Shimadzu-DTG 60 H. As varreduras foram realizadas entre as temperaturas de 25 e 700°C com taxa de 10°C min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂ e fluxo de 50 mL.min⁻¹.

3.2 Pirólise Rápida

A torta de pinhão manso passou por um processo de pirólise rápida a fim de obter o biochar como produto. Para isto, a torta de pinhão manso bruta passou por pré - tratamentos de moagens para redução de granulometria a, aproximadamente, 1,0 mm e por um processo de secagem a 105°C em estufa por 5 horas, a fim de reduzir sua umidade.

A pirólise rápida foi realizada em uma planta piloto (Figura 5), com um reator tipo leito fluidizado com areia/sílica (Figuras 6a e 6b), de seção transversal cilíndrica, com aço carbono e revestido com camada refratária, a uma temperatura de 400°C a 600°C, em um processo autotérmico.



Figura 5 Planta piloto do reator



(a)



(b)

Figura 6 Reator com leito fluidizado(a) e areia/silica(b) utilizada no reator

Antes do processo de pirólise propriamente dito, o reator de leito fluidizado foi pré - aquecido com ar a quente por gás liquefeito de petróleo (GLP) queimado numa câmara de gás. Uma resistência elétrica foi ligada dentro do reator até que a areia/sílica atingisse a temperatura desejada de 500°C e se manteve nesta temperatura, durante o aquecimento, a vazão de ar foi mantida constante por controle manual e um rotâmetro (Figura 7).



Figura 7 Rotâmetro e válvula de alimentação de ar

Ao atingir a temperatura de operação, a resistência e o gás GLP são desligados. A torta de pinhão manso foi colocada em um reservatório de alimentação (Figura 8), constituído de uma rosca sem fim (Figura 9a) e um

agitador rotativo de velocidade variável (Figura 9b) cuja função é a de alimentar a rosca de modo que a alimentação do reator estivesse entre 10 e 30 kg.h⁻¹.



Figura 8 Reservatório de alimentação com a torta de pinhão manso

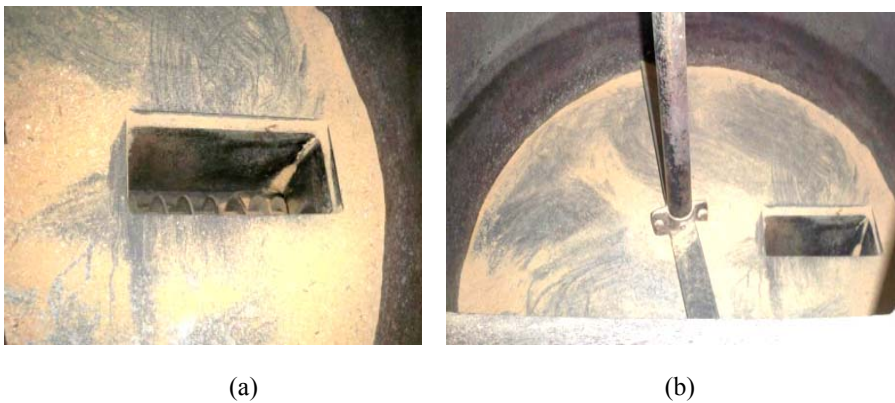


Figura 9 Rosca sem fim (a) e agitador rotativo (b) do reservatório de alimentação

Como o reator é autotérmico, para manter a temperatura do mesmo na faixa desejada, uma parte da torta de pinhão manso foi sacrificada com o objetivo de gerar calor para o sistema.

A torta de pinhão manso, ao entrar em contato com a areia/silica, pirolisa e forma um aerossol que passava por um ciclone responsável pela separação do biochar (Figura 10), nas Figuras 11a e 11b estão representados o reservatório para coleta do biochar e o reservatório com o biochar, respectivamente. A Figura 12 mostra o biochar propriamente dito.



Figura 10 Ciclone

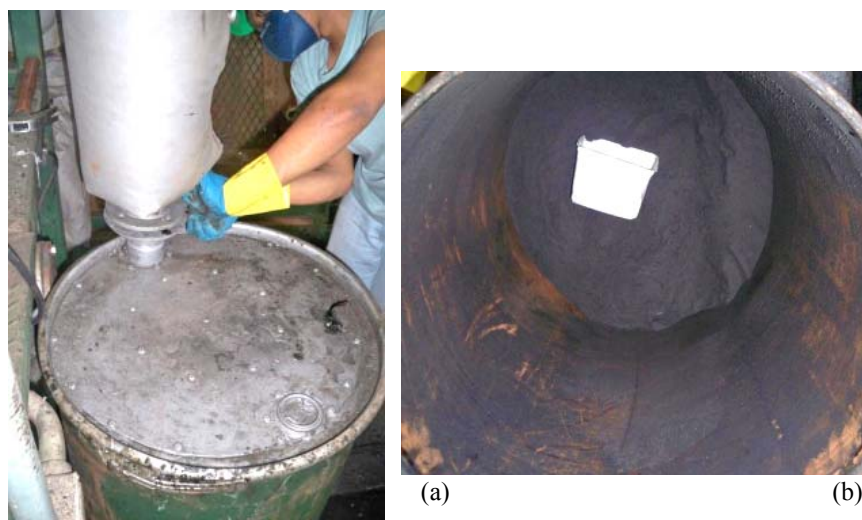


Figura 11 Reservatório de coleta do biochar (a) reservatório com o biochar (b)



Figura 12 Biochar

Os gases gerados por este processo foram condensados, produzindo duas frações líquidas, o bio-óleo e o extrato ácido, que também foram coletados em

outra extremidade do reator. Os gases não condensáveis foram direcionados para o início do processo, para aquecimento inicial do gás e a queima dos gases para sua liberação à atmosfera.

3.3 Caracterização do biochar

Todas as análises de caracterização, que foram realizadas com o biochar, também foram realizadas com a torta de pinhão manso bruta, a fim de comparação.

3.3.1 Análise elementar (CHNS-O)

Aproximadamente 3,0 mg do biochar foram analisados quanto aos teores dos elementos C, H, N e S em um aparelho FLASH EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.3.2 Análise Termogravimétrica

O comportamento e a estabilidade térmica do biochar foram investigados por TGA em um analisador Shimadzu-DTG 60 H. As varreduras foram realizadas entre a temperatura de 25 e 700°C com taxa de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de N₂ e fluxo de 50 mL.min⁻¹.

3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foram realizadas em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

3.3.4 Difratometria de Raios-x

Dados referentes à difração de raios-X para o biochar foram obtidos em difratômetro Rigaku Geigerflex, à temperatura ambiente, utilizando-se radiação K α do Cu ($\lambda=1,5406$ nm), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada será de 1°.min^{-1} , empregando-se variação angular 2θ de 2° a 80° .

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O biochar foi avaliado, quanto à sua morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. A amostra foi colocada sobre suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face, para melhor visualização das superfícies da amostra. Esta foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050). As amostras, também, foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando um aparelho JEOL 7000F Analytical SEM com detector de raios X da Thermo Electron usando uma tensão de 15kV.

3.4 Análises de adsorção do biochar

Nas análises de adsorção foram utilizados os corantes azul de metileno e vermelho reativo.

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do biochar foi investigada à temperatura ambiente. Amostras de 10,0 mg de biochar foram adicionadas a recipientes, contendo 10,0 mL da solução dos adsorventes (50 mg L⁻¹ de azul de metileno e 50 mg L⁻¹ de vermelho reativo) e, em intervalos pré-determinados, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e a concentração do adsorvente determinada por espectroscopia UV-Visível em um equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV, nos comprimentos de onda 665 nm e 544 nm, para os adsorventes azul de metileno e vermelho reativo, respectivamente.

3.4.2 Testes de adsorção

Os testes de adsorção para o biochar foram realizados utilizando como adsorvato, os corantes azul de metileno e vermelho reativo. Para tanto, as obtenções das isotermas de adsorção foram realizadas, utilizando 10,0 mg do biochar, que foram colocados em contato com 10,0 mL das soluções com concentrações variando de 10,0 a 1000,0 mg L⁻¹ e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente. Em seguida, os materiais foram centrifugados e as concentrações remanescentes das soluções, após adsorção, foram monitoradas por UV-Visível em equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV nos

comprimentos de onda 665 nm e 544 nm, para os adsorventes azul de metileno e vermelho reativo, respectivamente.

Considerando-se que a diferença entre as quantidades dos adsorvatos no início e as remanescentes estejam adsorvidas nos carvões ativados, calculou-se a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente pela Equação (1).

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção dos CAs, os dados foram ajustados, segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich, pelas Equações não linearizadas (2) e (3), respectivamente, utilizando o programa Origin®.

3.5 Preparação do carvão ativado a partir do biochar

O biochar foi utilizado como precursor na produção de CA em que duas amostras passaram por mais um tratamento térmico, porém impregnadas com $ZnCl_2$, para produção do carvão ativado CAZ, e K_2CO_3 , para produção do carvão ativado CAK, na proporção de 1:1 (m/m) e colocadas em estufa, a 110°C, por 24 horas.

Os materiais impregnados foram submetidos a um tratamento térmico, em um forno tubular sob atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de $180 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e submetidos a um aquecimento com rampa de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo por 3 horas nesta temperatura.

Após o tratamento térmico dos materiais, os CAs foram lavados com uma solução de HCl/H₂O (1/1). As lavagens foram realizadas para a desobstrução dos poros formados e para retirar os excessos dos agentes ativantes. Em seguida, os CAs foram lavados com água destilada até atingirem pH neutro e, após este processo, foram secos em estufa, a 105°C.

3.6 Preparação dos materiais contendo Fe (10%) e/ou Cu (15%) suportados

A partir do biochar e dos carvões ativados com ZnCl_2 (CAZ) e K_2CO_3 (CAK), avaliou-se a possibilidade da produção de novos materiais, contendo os metais ferro e cobre suportados.

Na produção destes materiais, 10,0 g do biochar e 10,0 g de cada carvão ativado (CAZ e CAK) foram impregnados com 100,0 mL de soluções dos sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ na proporção de 10 % de Fe e 15% de Cu, respectivamente. Os materiais foram colocados em contato com as soluções dos sais e deixados sob agitação em uma chapa aquecedora até que toda água tivesse evaporada. Os materiais foram secos em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida, submetidos a um novo tratamento térmico em um forno tubular sob atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de $180 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a um aquecimento com rampa de temperatura de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, desde a temperatura de 50°C até 500°C , permanecendo por 3 horas nesta temperatura.

Na Tabela 1, são apresentados as nomenclaturas e os tratamentos das matérias.

Tabela 1 Nomenclatura dos materiais produzidos

Nomenclaturas	Ativantes	Metais suportados
Biochar	-	-
Biochar-F	-	Ferro
Biochar-C	-	Cobre
Biochar-FC	-	Ferro e Cobre
CAK	K_2CO_3	-
CAKF	K_2CO_3	Ferro
CAKC	K_2CO_3	Cobre
CAKFC	K_2CO_3	Ferro e Cobre
CAZ	$ZnCl_2$	-
CAZF	$ZnCl_2$	Ferro
CAZC	$ZnCl_2$	Cobre
CAZFC	$ZnCl_2$	Ferro e Cobre

3.6.1 Caracterização dos materiais

Após os preparos dos novos materiais, estes foram caracterizados, conforme os itens anteriores, por: análise elementar (item 3.3.1), análise termogravimétrica (item 3.3.2), espectroscopia vibracional, na região do infravermelho (item 3.3.3), difratometria de raios-X (3.3.4), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (item 3.3.5), além das análises de adsorção (3.4).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição da Torta de Pinhão Manso

Os resultados e as discussões dos teores de umidade e cinzas foram reunidos em um único capítulo, assim como os teores de extrativos e lignocelulósicos.

4.1.1 Umidade e Cinzas

Os teores de umidade e cinzas foram determinados em triplicata, e os resultados foram 9,5421% para umidade e 4,2087% para cinzas.

De acordo com os resultados, a torta de pinhão manso apresenta uma quantidade de umidade ideal para o processo de pirólise, uma vez que, de acordo com Dai, Cui e Grace (2012), este teor não pode ultrapassar os 10%, pois pode alterar a taxa de calor do processo e influenciar os resultados dos rendimentos (BOATENG et al., 2010). Da mesma forma, o teor de cinzas não é muito elevado, o que é o ideal, pois teores altos podem catalisar reações secundárias, durante a pirólise, e reduzir os rendimentos de produtos orgânicos líquidos e aumentar dos gasosos, como foi observado por Li et al. (2012), trabalhando com casa de arroz que possui 16,31 % de cinzas. Os valores encontrados neste trabalho, para o pinhão manso, estão de acordo com os teores encontrados por Manurung et al. (2009) que encontraram valores semelhantes de umidade e cinzas nas sementes do pinhão manso, 9,1% de umidade e 3,0% de cinzas. Já Kim, S. et al. (2013) realizaram a caracterização das sementes do pinhão manso em várias etapas de beneficiamento e encontraram valores bem menores de umidade (2,65%), no entanto, a técnica utilizada por estes não foi a utilizada

neste trabalho. Os mesmos autores encontraram o valor de 3,42% de cinzas, relativamente próximo ao encontrado neste trabalho.

4.1.2 Composição lignocelulósica

Os valores de extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses encontrados, para a torta de pinhão manso estudada, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Composição lignocelulósica da torta de pinhão manso

	Extrativos	Lignina	Celulose	Hemiceluloses
Teores (%)	20,8928	21,8100	42,9841	26,2045

O teor de extrativo, apresentado na tabela, refere-se à perda total de massa associada a todos os solventes em escala crescente de polaridade, sendo as perdas referentes a cada solvente de 17,1772% para o hexano, 0,9912% para o diclorometano e 3,6416% para a solução etanol/tolueno. Por estes resultados, observa-se que a torta de pinhão manso apresenta uma maior quantidade de extrativos apolares, uma vez que o solvente hexano extraiu maior quantidade de componentes da torta bruta, no entanto, essa maior quantidade em comparação com os demais pode ser sugerida pelo fato da presença de óleos remanescentes da extração mecânica. O resultado encontrado, para os solventes etanol/tolueno e diclorometano, está de acordo com o resultado apresentado por Vassilev et al. (2012), que reuniram 89 espécies diferentes de biomassa e apresentaram os teores de extrativos de cada uma. Neste trabalho, as biomassas apresentaram teores de extrativos entre 1,0 e 9,9 %, valor semelhante ao encontrado por Li et al. (2012) que analisaram a composição da palha de arroz.

O teor de lignina encontrado neste trabalho (21,81%) foi inferior ao encontrado por Kim, S. et al. (2013) para a torta de pinhão manso (39,61%). Dentre as possíveis causas para essa diferença estão os locais de coleta da torta e método de determinação do teor de lignina. No entanto, esses mesmos autores encontraram valores muito inferiores para celulose e hemiceluloses, 36,64% e 4,82%, respectivamente. O valor encontrado de hemiceluloses é semelhante ao encontrado por Li et al. (2012) para a palha de arroz, e por Kumar, Sen e Lin (2013) em resíduos da produção de óleo de pinhão manso. Maiores valores de lignina e celulose favorecem um maior rendimento em biochar durante o processo de pirólise rápida (BARROW, 2012).

4.1.3 Análise elementar (CHNS-O)

A análise elementar da torta de pinhão manso encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 Análise elementar da torta de pinhão manso

Elementos	C	H	N	S	O	C/H
Teores (%)	48,98	6,92	4,56	0,17	39,36	0,59

Os elementos presentes na torta pinhão manso são semelhantes aos encontrados por Kim, S. et al. (2013), também, para torta de pinhão manso, apresentando diferenças apenas no teor de nitrogênio (2,32%). Os mesmos autores não detectaram teores de enxofre na torta analisada. A ausência de enxofre, também, foi observada por Manurung et al. (2009), estes mesmos autores encontraram teores semelhantes para os outros elementos na casca do pinhão manso, sendo o nitrogênio o que apresentou maior diferença (1,8%).

4.2 Caracterização do biochar obtido

Alguns resultados referentes à caracterização do biochar estão apresentados com os da torta de pinhão manso bruta a fim de comparação entre a biomassa inicial e após processo de pirólise.

4.2.1 Análise Elementar (CHNS-O)

O resultado dos teores dos elementos C, H, N e O do biochar encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 Análise elementar do biochar

Elementos	C	H	N	S	O	C/H
Teores (%)	33,69	2,94	2,42	0,14	60,81	0,95

Os valores obtidos para os elementos do biochar foram determinados em triplicata e mesmo assim encontram-se em desacordo com outros trabalhos publicados. O teor de carbono encontra-se abaixo do esperado (BRUUN et al., 2011; HOSSAIN et al., 2011; KIM, K. et al., 2012; LIU et al., 2012; WANG et al., 2013), o que pode evidenciar que, durante a pirólise, não houve liberação dos compostos orgânicos voláteis e orgânicos, contendo enxofre (CARRIER et al., 2012), uma vez que este elemento diminuiu pouco em relação à torta. A razão C/H encontrada foi muito superior à encontrada para a torta de pinhão manso bruta, o que evidencia aumento do grau de aromaticidade do biochar formado. Como o teor de oxigênio foi obtido por diferença, o seu teor foi elevado, possivelmente, resultado dos minerais presentes no biochar. No entanto, seu elevado teor, também, pode evidenciar que nem todos os compostos lignocelulósicos tenham sido pirolisados (KIM, K. et al., 2012).

4.2.2 Análise Termogravimétrica da torta e biochar

Os comportamentos termogravimétricos da torta de pinhão manso bruta e do biochar estão representados nas curvas das Figuras 13a e 13b:

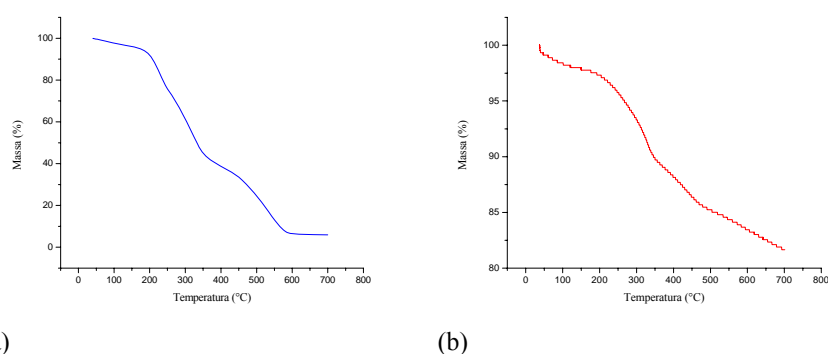


Figura 13 Análise termogravimétrica da torta de pinhão manso (a) e do biochar (b)

Notam-se pequenas perdas de massas no início, em, aproximadamente, 100°C, que se referem às perdas das umidades presentes nos materiais. Observam-se, também, três perdas de massas entre as temperaturas de 200°C e 600°C, tanto na torta de pinhão manso quanto no biochar, porém em intervalos de temperaturas diferentes. A primeira, entre 200°C e 250°C, outra entre 260°C a 350°C e uma última entre 350°C e 590°C. De acordo com Sanchez-Silva et al. (2012), a primeira perda de massa se refere à decomposição da hemiceluloses, que, por apresentar estrutura ramificada e amorfa, constitui um componente menos resistente na decomposição. Logo em seguida, vem a decomposição da celulose, um composto mais resistente que hemiceluloses, sendo representada pela segunda queda de massa. A terceira perda de massa, presente na análise termogravimétrica, refere-se à decomposição da lignina, que, por apresentar estrutura complexa, apresenta maior resistência. Essas perdas de massas no

biochar são referentes às frações lignocelulósicas que não se decomuseram durante o processo da pirólise rápida.

Observa-se que a torta de pinhão manso e o biochar começam a se degradarem a 200°C e têm sua completa decomposição próxima a 580°C. Também é possível observar que, após a decomposição dos compostos orgânicos, há, aproximadamente, 5% de resíduo o que correlaciona com o teor de cinzas encontrado pelo método de calcinação em mufla. Já no biochar, há uma grande quantidade de resíduo, incluindo as cinzas (80%). Observa-se uma elevada estabilidade térmica do biochar uma vez que a perda de massa do mesmo foi muito inferior à da torta de pinhão manso bruta.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As análises de absorção no infravermelho foram preparadas em pastilhas de KBr, de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros FTIR do biochar e da torta de pinhão manso bruta estão representados na Figura 14.

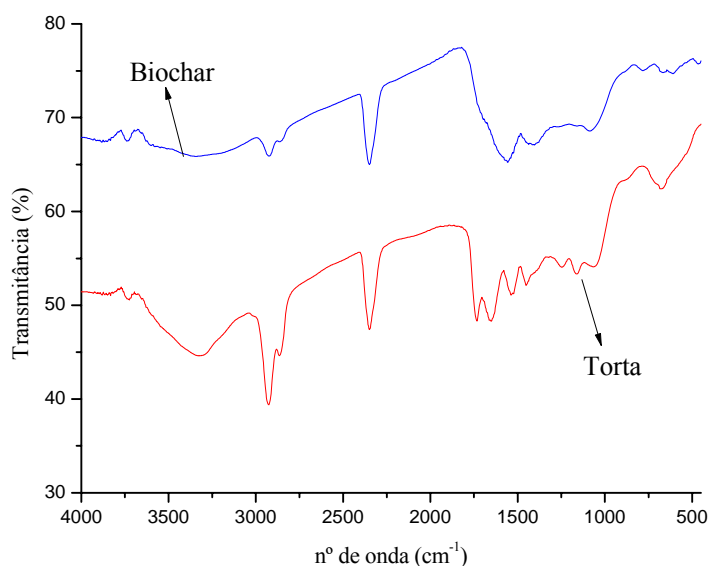


Figura 14 Espectros vibracionais na região do infravermelho do biochar e torta de pinhão manso

De acordo com Apaydin-Varol e Putun (2012) e Krasznai, Champagne e Cunningham (2012), o espectro a banda em 3400 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento hidroxila (OH) presentes no biochar e torta de pinhão manso. No entanto, a diminuição da mesma no biochar pode ser atribuída ao fato da desidratação da torta pelo aumento da temperatura, durante o processo de pirólise, assim como a decomposição dos materiais lignocelulósicos pelo mesmo, principalmente de celulose e hemicelulosees que possuem, em suas estruturas, grande quantidade de grupos OH (CANTRELL et al., 2012; CHEN et al., 2011; KIM, K. et al., 2012).

As bandas em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos vibracionais assimétricos e simétricos dos grupos metilas e metilenos. As bandas em 1645 cm^{-1} se referem às carbonilas (C=O) (KIM, K. et al., 2013), que podem ser atribuídas aos ácidos carboxílicos, cetonas ou aldeídos. Também é possível

verificar bandas em 1156 cm^{-1} que é atribuído ao estiramento C-H e o fato destas diminuírem no biochar é uma evidência da decomposição dos componentes da torta de pinhão manso.

As bandas em 1562 cm^{-1} referem-se às ligações C=C de aromáticos, juntamente com as bandas em 1082 cm^{-1} da ligação de C-H dos compostos aromáticos.

4.2.4 Difractometria de Raios-x

Dados referentes à difração de raios-X do biochar estão representados na Figura 15.

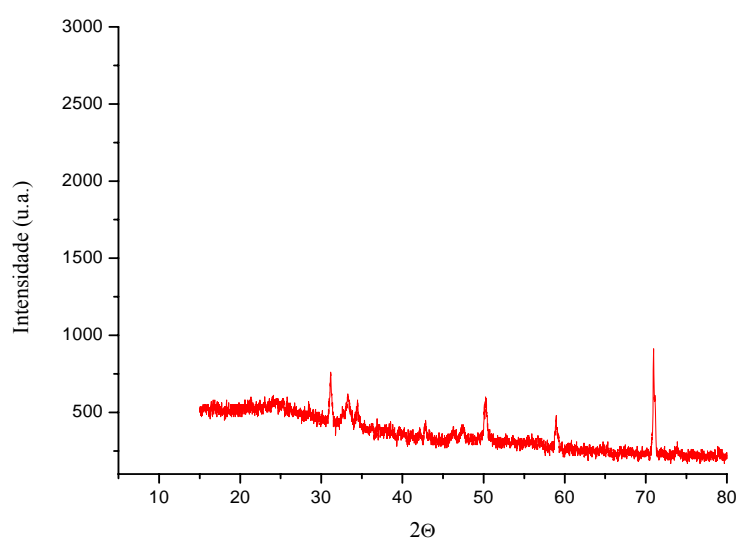


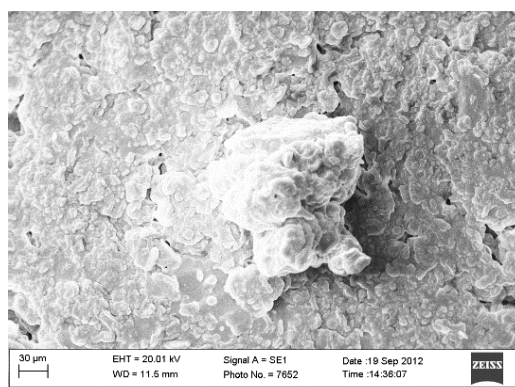
Figura 15 Difratograma de raios-X do biochar

A técnica de difratometria de raios-X é utilizada na determinação de cristalinidade da amostra e a ausência de picos acentuados no difratograma evidencia que a estrutura do material é amorfa, no entanto, os picos que aparecem em $31,8^\circ$, $33,4^\circ$, $51,2^\circ$, $59,8^\circ$ e $71,2^\circ$ são referentes à areia/sílica utilizada no leito fluidizado no processo da pirólise (YOUSEF et al., 2012). A ausência de picos em $2\theta \sim 22^\circ$ comprova que não há celulose remanescente no biochar após o processo de pirólise à temperatura de 500°C , pois foi totalmente decomposta (KIM, K. et al., 2012; REGMI et al., 2012).

De acordo com Yuan, Xu e Zhang (2011), que estudaram a alcalinidade do biochar de palhas de milho e amendoim, e Vassilev et al. (2012), o pico em $2\theta = 30^\circ$ se refere à dolomita, os mesmos Vassilev et al. (2012) sugerem que este pico, também, pode se tratar de uma calcita.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 16a e 16b estão representadas as micrografias da torta de pinhão manso bruta (Figura 16a) e a do biochar (Figura 16b). Observa-se que, no processo de pirólise rápida, a torta de pinhão manso sofreu grandes modificações em sua morfologia.



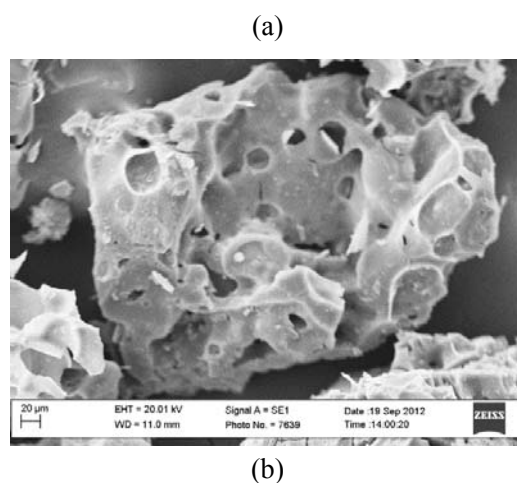


Figura 16 Micrografias da torta de pinhão manso bruta (a) e biochar (b)

Nota-se que, no processo de pirólise rápida, há formação de poros de diversos diâmetros. De acordo com Dekhoda, West e Ellis (2010), o biochar apresenta uma rede extremamente complexa de poros, canais e superfícies fibrosas. Por meio da espectroscopia de energia dispersiva, EDS, foi possível identificar uma série de elementos químicos no biochar e na torta de pinhão manso (Tabela 5).

Tabela 5 Análise elementar por EDS (em %) da torta de pinhão manso e do biochar

Elementos	Torta	Biochar
O	40,10	34,89
Mg	4,30	9,64
Al	13,05	-
P	7,96	10,52
S	18,26	0,67
K	-	2,75
Ca	-	12,52
Si	-	2,49
Cl	-	1,42

Observa-se aumento nos teores de magnésio e de cálcio no biochar, o que pode estar de acordo com o observado no difratograma, a presença de dolomita. Nota-se, também, a presença de silício e cloro que podem ser decorrentes da areia/sílica utilizada no leito do reator. O teor de oxigênio do biochar é diferente do encontrado na análise elementar, pois nessa o teor encontrado foi por diferença.

4.2.6 Análise de adsorção do biochar

Primeiramente foi realizada a cinética de adsorção para saber qual o intervalo de tempo em que os materiais apresentam suas adsorções máximas, ficam saturados. Posteriormente, realizou-se o teste de adsorção a fim de saber qual é essa adsorção máxima.

4.2.6.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do biochar para os corantes azul de metileno e vermelho reativo encontra-se na Figura 17.

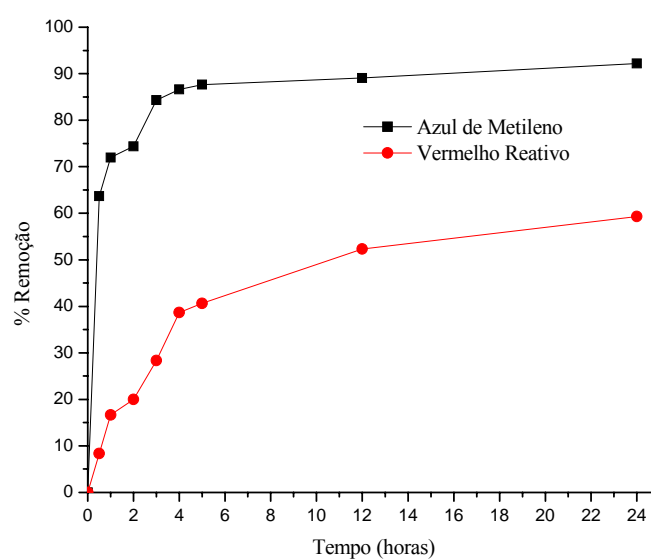


Figura 17 Cinética de adsorção AM e VR no biochar

A cinética de adsorção apresenta o tempo em que o sistema adsorvente-adsorvato entra em equilíbrio. Observa-se que o processo de adsorção é rápido para o corante azul de metileno (4 horas), atingindo o equilíbrio em um tempo inferior ao corante vermelho reativo (12 horas). Esse resultado é atribuído aos fatos do azul de metileno adsorver primeiramente na superfície do adsorvente, quando comparado ao vermelho reativo, e pelos poros formados, provavelmente microporos, o que facilita a adsorção da molécula do corante azul de metileno

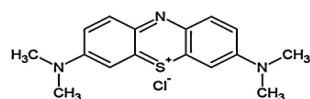
uma vez que esta é menor que a de vermelho reativo (NUNES; FRANCA; OLIVEIRA, 2009).

4.2.6.2 Testes de adsorção

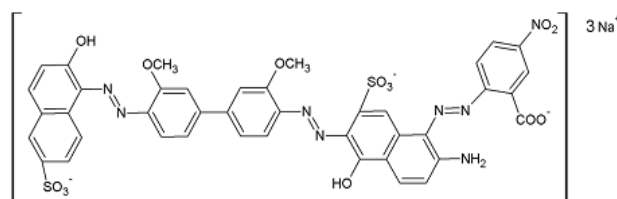
O biochar, obtido da pirólise rápida da torta de pinhão manso, foi testado quanto à sua capacidade de adsorção das moléculas orgânicas modelo, azul de metileno e vermelho reativo.

O composto azul de metileno (AM) é um corante básico catiônico monovalente (FOO; HAMEED, 2012c), pouco tóxico e que vem sendo largamente utilizado na caracterização de adsorventes. Possui alta solubilidade em água e propriedades semelhantes a todos os demais corantes têxteis, como a difícil degradação (ZHANG, Q. et al., 2012).

Essas mesmas propriedades de solubilidade e degradabilidade apresenta o corante vermelho reativo (VR), no entanto, este é um corante aniônico e pertencente ao grupo dos azo-corantes, denominação dada por apresentarem um ou mais grupamentos $R-N=N-R$ ligados a sistemas aromáticos (HUA; MA; ZHANG, 2013). Outra diferença entre estes dois corantes é o tamanho de suas moléculas (Figuras 18a e 18b).



(a)



(b)

Figura 18 Estruturas moleculares das moléculas modelo dos corantes AM (a) e VR (b)

O azul de metileno é bem menor, quando comparado ao vermelho reativo, uma característica importante na caracterização de compostos com poros de tamanhos distintos.

As isotermas de adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho reativo encontram-se na Figura 19.

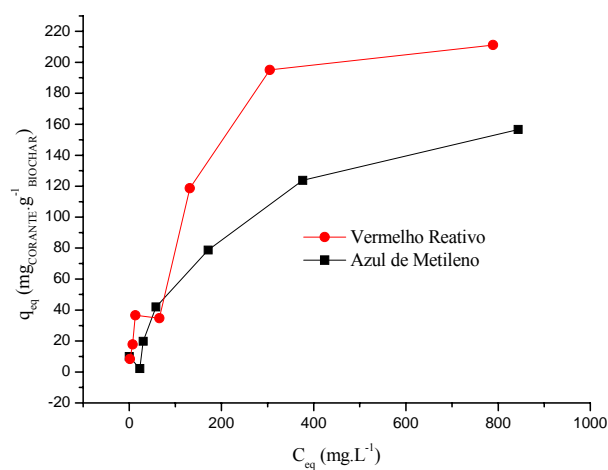


Figura 19 Isoterma de adsorção do AM e de VR pelo biochar

Os dados das isotermas foram ajustados ao modelo não linear de Langmuir, obtendo a capacidade máxima de adsorção do biochar. Os dados referentes ao modelo encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros de Langmuir para a adsorção de AM e VR no biochar e o ajuste da isoterma para o biochar

	R^2	$q_{m\acute{a}x.}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
Azul de metileno	0,9812	210,87
Vermelho Reativo	0,9323	278,03

Nota-se que o biochar adsorveu mais molécula modelo vermelho reativo que o azul de metileno, em massa, no entanto com relação à quantidade de matéria, o biochar é mais eficiente na adsorção de azul de metileno que

vermelho reativo. Essa adsorção é resultado de uma provável superfície aniônica ou de uma distribuição com microporos, uma vez que o azul de metileno apresenta uma molécula menor quando comparado ao vermelho reativo. Pelo coeficiente de correlação (R^2), pode-se concluir que a adsorção obedece ao modelo de Langmuir.

4.2.7 Caracterização dos materiais

Os resultados da caracterização dos materiais com metais suportados foram comparados com seus precursores para verificar as modificações químicas e físicas sofridas após novos processos térmicos, e suporte dos metais.

4.2.7.1 Análise Elementar (CHNS-O)

As composições elementares dos materiais estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 Análise elementar dos materiais

Elementos:	C	H	N	S	O	C/H
Biochar	33,69	2,94	2,42	0,14	60,81	0,95
Biochar-F	40,15	2,97	2,87	0,05	53,97	1,13
Biochar-C	52,04	3,18	3,73	0,04	41,01	1,36
Biochar-FC	42,00	3,11	3,35	0,04	51,50	1,12
CAK	22,33	1,18	2,02	0,04	74,44	1,57
CAK-F	24,83	1,42	2,39	0,07	71,30	1,46
Teores (%)						
CAK-C	26,36	1,47	2,85	0,05	69,27	1,49
CAK-FC	16,64	1,07	2,11	0,04	80,16	1,29
CAZ	65,06	2,54	4,33	0,08	28,00	2,13
CAZ-F	34,56	1,52	3,00	0,07	60,85	1,89
CAZ-C	52,60	2,24	4,25	0,09	40,82	1,96
CAZ-FC	58,13	2,61	4,54	0,12	34,61	1,85

Nos materiais provenientes diretamente do biochar (Biochar, Biochar-F, Biochar-C e Biochar-FC), é possível observar que os teores da relação C/H aumentaram, após os metais serem suportados, o que está de acordo com o

observado por (KIM, K. et al., 2013). As relações C/H dos materiais com metais suportados aumentaram muito pouco quando comparadas com o biochar bruto.

Entre os materiais ativados com K_2CO_3 , observa-se no CAK que os teores de carbono e hidrogênio diminuíram em relação ao Biochar. Isso pode ter ocorrido em decorrência da liberação de compostos orgânicos voláteis. No entanto, nota-se que os teores de carbono nos CAK-F e CAK-C aumentaram e no CAK-FC diminuiu e essas perdas podem ser justificadas pela nova carbonização do CA e pelo fato de terem sido adicionados os sais dos metais. As relações C/H nos materiais com metais diminuíram em relação ao carvão CAK.

Já nos materiais ativados com $ZnCl_2$, no CAZ, o teor de carbono aumentou e de oxigênio diminuiu e, assim como no CAK houve um aumento na relação C/H, resultado do aumento da aromaticidade dos carvões, após suas ativações. Nota-se, também, que o teor de carbono diminuiu em todos os materiais suportados em relação ao teor no precursor CAZ, essas quedas, também, devem-se ao fato da adição dos sais dos metais. A maior queda foi no CAZ-F. A relação C/H foi menor nos materiais suportados, no entanto, a relação C/H nos carvões ativados com $ZnCl_2$ foram maiores que nos carvões ativados com K_2CO_3 e no biochar, o que evidencia aumento no grau de aromaticidade.

De acordo com Dehkhoda e Ellis (2013), o aumento do teor de carbono e diminuição dos teores de hidrogênio e oxigênio se deve à eliminação de heteroátomos nos anéis de carbono. Já Carrier et al. (2012) citam que os aumentos e diminuições se referem às liberações de compostos orgânicos voláteis contendo hidrogênio e oxigênio.

Notam-se elevados teores de oxigênios nos materiais, no entanto, este valor não revela o verdadeiro teor deste elemento nos materiais, pois seus teores foram determinados por diferenças. Nesses teores, também, estão incluídos os teores de minerais (cinzas) nos materiais.

4.2.7.2 Análise Termogravimétrica

As análises térmicas dos materiais sem os metais suportados estão representados na Figura 20.

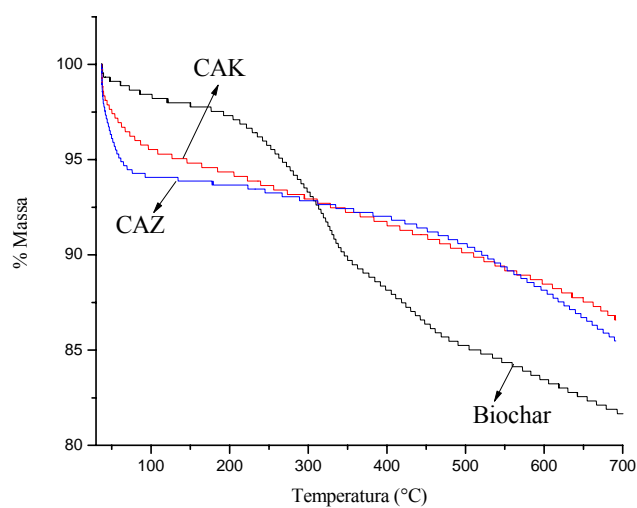


Figura 20 Análise termogravimétrica para o Biochar, CAK e CAZ

De acordo com a curva termogravimétrica, observa-se uma queda de massa a temperaturas próximas de 100°C que podem ser associadas com perdas de água adsorvidas. Os materiais CAK e CAZ apresentam elevada estabilidade térmica. Também é possível observar que, após o processo de pirólise para produção dos carvões ativados, não há os compostos remanescentes presentes no biochar, uma vez que não há quedas presentes como no Biochar.

A seguir são apresentadas as curvas termogravimétricas para os materiais obtidos a partir do Biochar (Figura 21).

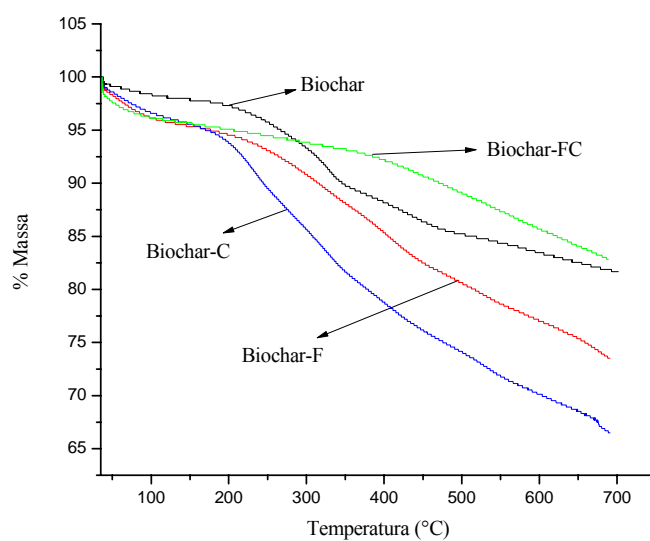


Figura 21 Análise termogravimétrica para os materiais obtidos a partir do Biochar

Nota-se que o material Biochar-FC apresenta maior estabilidade térmica que os demais materiais com metais suportados. Os materiais Biochar-F e Biochar-C apresentam-se menos estáveis que o próprio Biochar.

As curvas termogravimétricas dos materiais obtidos a partir do CAK estão representadas na Figura 22.

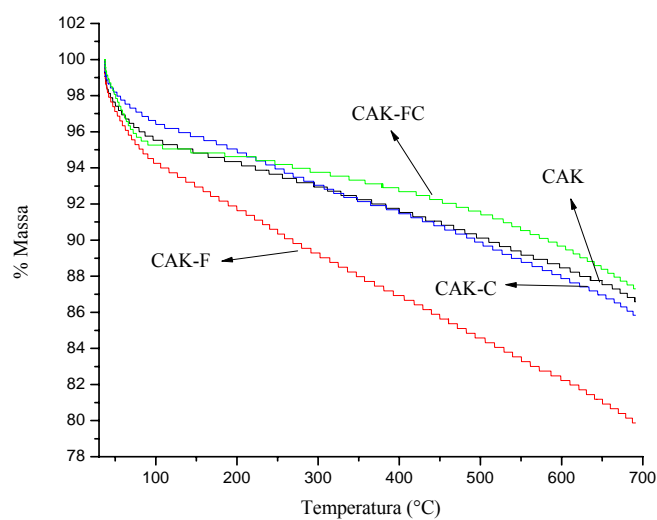


Figura 22 Análise termogravimétrica para os materiais obtidos a partir do CAK

Assim como nos materiais produzidos a partir do biochar, o material que contém ambos os metais, CAK-FC, apresenta-se mais estável termicamente que os demais. No entanto, o material CAK-F é menos estável termicamente.

As curvas termogravimétricas dos materiais provenientes do CAZ estão representadas na Figura 23.

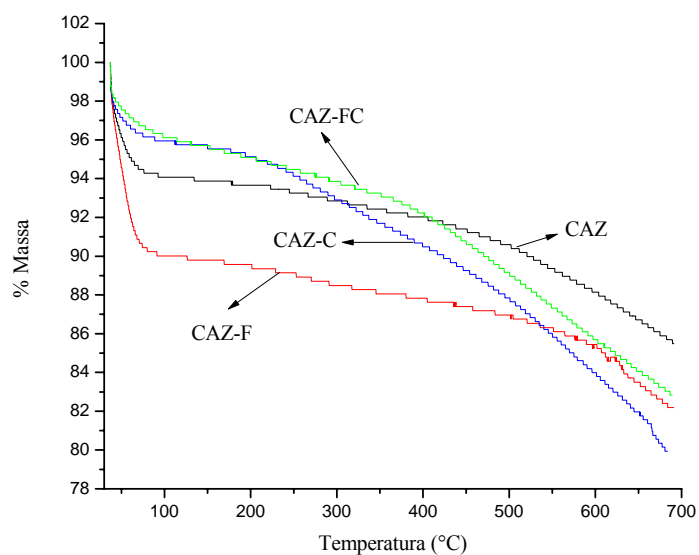


Figura 23 Análise termogravimétrica dos materiais obtidos a partir do CAZ

Nos materiais provenientes do CAZ, assim como nos demais, as perdas de massa a temperaturas próximas de 100°C, referem-se às perdas de águas adsorvidas nos materiais. Nota-se que o material CAZ-F apresenta o mesmo comportamento que o CAZ.

Na Tabela 8 estão representados os teores das massas dos resíduos provenientes das análises termogravimétricas.

Tabela 8 Teores das massas (%) dos resíduos das análises termogravimétricas

	Biochar	Biochar-F	Biochar-C	Biochar-FC
Teor (%)	81,71	73,71	66,75	82,86
<hr/> <hr/>				
	CAK	CAK-F	CAK-C	CAK-FC
Teor (%)	86,86	79,83	85,97	87,36
<hr/> <hr/>				
	CAZ	CAZ-F	CAZ-C	CAZ-FC
Teor (%)	85,63	82,12	79,98	82,94

Observa-se que o material CAK-FC foi o que apresentou maior quantidade de resíduo após o tratamento térmico da análise termogravimétrica. Já o Biochar-F o que apresentou a menor. Com base apenas nestes resultados, é possível afirmar que os materiais apresentam grandes quantidades de cinzas e elevadas estabilidades térmicas.

4.2.7.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR para os CAs produzidos a partir de biochar encontram-se na Figura 24.

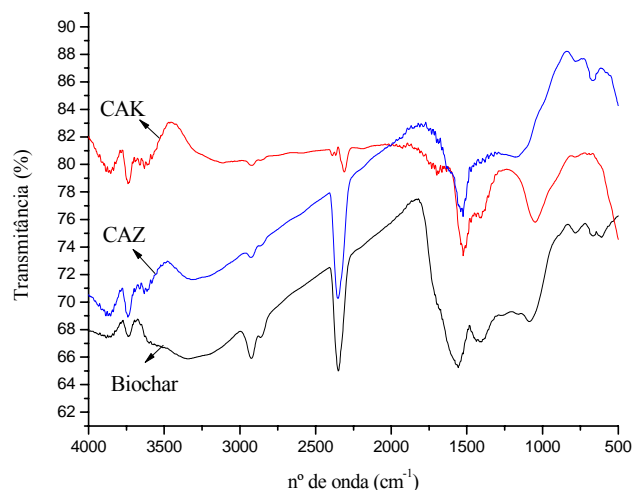


Figura 24 Espectros vibracionais na região do infravermelho para o Biochar, CAK e CAZ

As bandas presentes em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ são referentes ao estiramento vibracional do grupo OH presente nos materiais (KILIÇ; APAYDIN-VAROL; PÜTÜN, 2012; KRASZNAI; CHAMPAGNE; CUNNINGHAM, 2012). As bandas em 2930 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos metilas e metilenos. Nota-se que estas diminuíram nos CAs, quando comparadas as do biochar, isso pode ser decorrente da pirólise e ativação do biochar na produção dos carvões. As bandas presentes em 1545 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} referem aos estiramentos C=C, presentes nos compostos aromáticos dos CAs, aparecendo em menor intensidade no CAZ. As bandas em 1525 cm^{-1} sobreposta a outra em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à presença de O-H conjugada à estrutura de quinona com carbonila, de acordo com Zhang, X. et al. (2012), que, também, pode ser confirmada pela pequena banda em 1650 cm^{-1}

que, de acordo com Yakout e Sharaf El-Deen (2012), refere-se ao estiramento C=O da quinona.

Ainda, de acordo com Yakout e Sharaf El-Deen (2012), as bandas sobrepostas em 1092 cm^{-1} a 1032 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos C-O, presentes em ácidos, álcoois ou éteres, como também sugerem Mohan et al. (2011).

Os espectros dos materiais obtidos, a partir do biochar, do CAK e do CAZ, estão representados pelas Figuras 25 a 27.

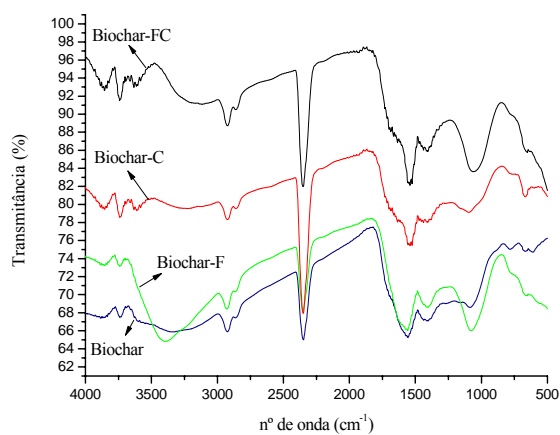


Figura 25 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais obtidos a partir do Biochar

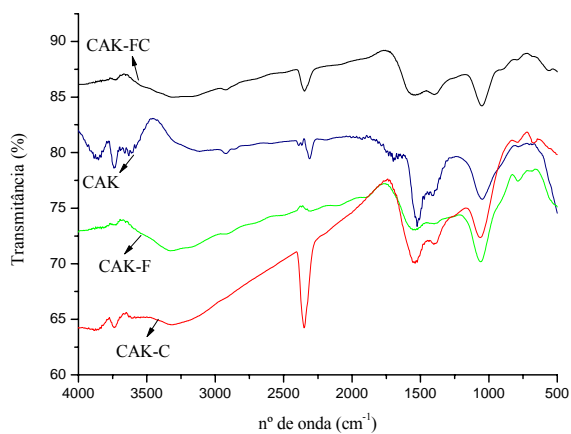


Figura 26 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais obtidos a partir do CAK

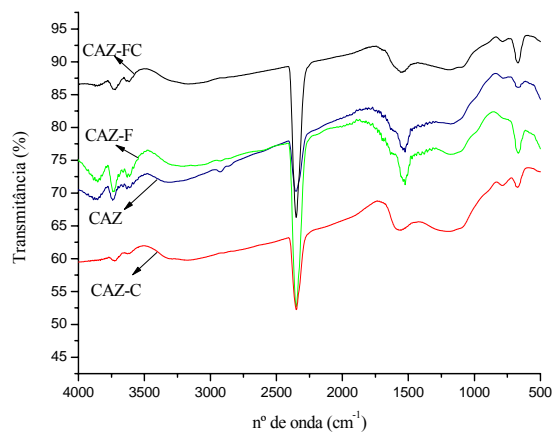


Figura 27 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais obtidos a partir do CAZ

Nota-se que muitas bandas presentes no biochar estão presentes nos CAs, tanto nos suportados como não suportados com metais, como as bandas O-H em 3400 cm^{-1} , no entanto Mohan et al. (2011) citam que esta banda mais acentuada pode ser atribuída à ligação Fe-O-H, o que se confirma nos materiais com este metal suportado. Esses mesmos autores citam que as bandas presentes entre 700 cm^{-1} sobrepostas às bandas em 640 cm^{-1} são atribuídas às ligações Fe-O confirmando a presença de ferro na forma de óxido nos materiais Biochar-FC e nos carvões CAZF e CAZFC.

As bandas referentes aos estiramentos dos grupos metilas e metilenos presentes no biochar e nos carvões CAZ e CAK, também, estão presentes nos materiais do biochar suportados, no entanto, estas bandas não aparecem nos materiais CAK e CAZ suportados.

Bandas dos estiramentos C=C, também, estão presentes em todos os materiais, no entanto, em menor intensidade nos materiais obtidos a partir do CAZ.

As demais bandas dos precursores, biochar, CAZ e CAK estão presentes nos materiais com os metais suportados, com exceção das bandas em 1092 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-O que não estão presentes nos materiais do grupo CAZ.

Alguns autores citam que algumas bandas são características das vibrações das ligações Cu-O, no entanto, estes autores diferem quanto aos números de onda destas bandas, como é o caso de Goswami, Raul e Purkait (2012) atribuindo que bandas em 524 cm^{-1} são referentes à ligação Cu-O; Tseng e Wey (2006) relacionam a ligação Cu-O às bandas sobrepostas entre 600 cm^{-1} e 520 cm^{-1} .

4.2.7.4 Difractometria de Raios-x

Os picos 2θ presentes em $\sim 24^\circ$, $\sim 30^\circ$, $\sim 50^\circ$, $\sim 59^\circ$, $\sim 71^\circ$ e $\sim 75^\circ$ nos difratogramas dos materiais são referentes à sílica utilizada no leito fluidizado do processo de pirólise rápida (BOONRATTANAKIJ; LU; ANOTAI, 2011; MARTÍNEZ et al., 2011; PADMAKUMAR et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2012; TOKARSKÝ et al., 2013).

Os difratogramas de raios-X dos materiais CAK, CAZ e Biochar estão representados pela Figura 28.

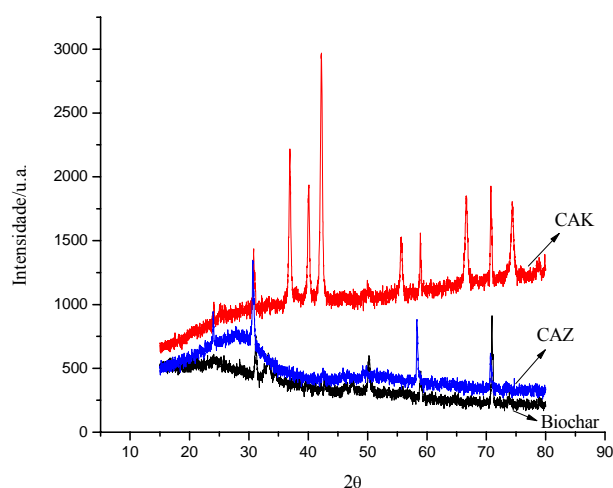


Figura 28 Difrátograma do biochar, do CAK e CAZ

A técnica de difratometria de raios-X é uma técnica responsável por caracterizar as cristalinidades dos diversos materiais. Pelo difratograma da Figura 28 observam-se, predominantemente, estruturas amorfas dos materiais, exceto os referentes à sílica. No entanto, alguns autores sugerem que estes picos

de cristalinidade, em ângulos de 37° a 43° referem-se às estruturas gráficas do CAK (ADINAVEEN et al., 2013; IOANNIDOU et al., 2010), outros autores já sugerem que estes e os outros picos presentes (57° e 67°) referem-se aos minerais nos materiais, que podem apresentar o carácter cristalino (OLESZCZUK et al., 2012; ROSSI et al., 2012; WU; ZHANG, 2012).

Os difratogramas dos materiais, contendo os metais suportados estão representados pelas Figuras 29 a 31, para os materiais obtidos a partir do Biochar, de CAK e do CAZ, respectivamente.

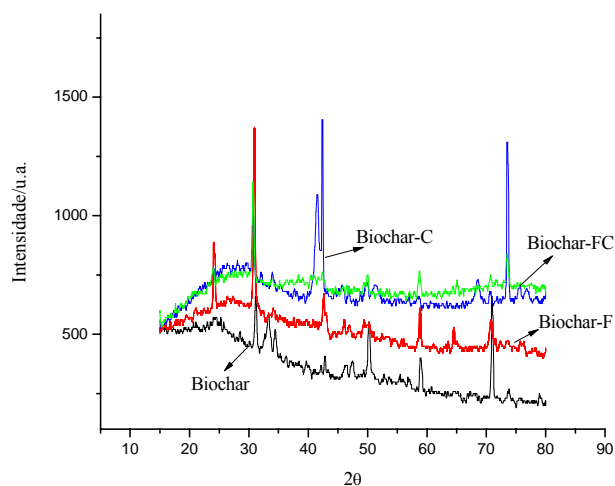


Figura 29 Difratograma para os materiais obtidos a partir do Biochar

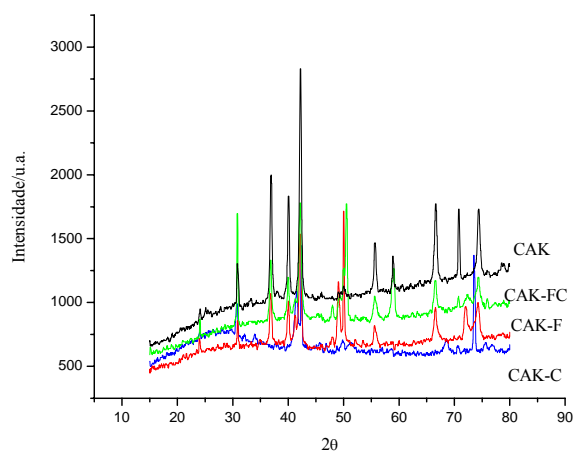


Figura 30 Difratoograma para os materiais obtidos a partir do CAK

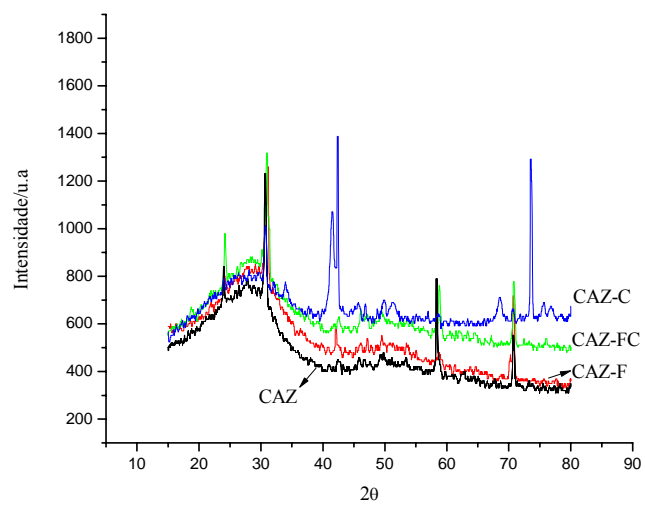


Figura 31 Difratoograma para os materiais obtidos a partir do CAZ

Pelos difratogramas dos materiais, contendo os metais ferro e cobre, podem-se observar diversos picos presentes que são referentes aos óxidos dos metais.

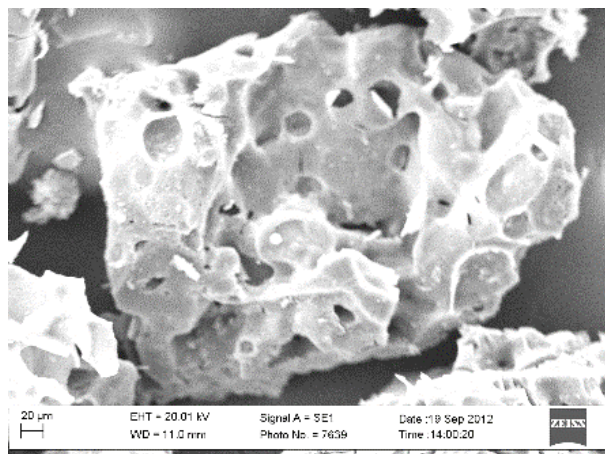
Os materiais impregnados com ferro apresentam picos em $42,4^\circ$, $56,8^\circ$, $63,5^\circ$ e $70,6^\circ$ o que indica presença de óxido de ferro na forma de Fe_3O_4 , de acordo com Do et al. (2011) e Nguyen et al. (2011), no entanto, picos presentes em $24,3^\circ$, $31,6^\circ$, $42,4^\circ$, $49,6^\circ$ e $63,5^\circ$ também podem indicar a presença do ferro na forma Fe_2O_3 (MOHAN et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2012). Virginie et al. (2012) sugerem se tratar de uma hematita, já Castro et al. (2009) sugerem se tratar de uma goethita.

Da mesma forma os materiais suportados com cobre apresentam picos em $43,8^\circ$ e $50,3^\circ$ que referem às cristalinidades do Cu_2O como sugerem Dubal et al. (2010), Lin e Kuo (2012) e Ooi et al. (2013), e no entanto, de acordo com estes mesmos autores não existe pico significativo que corresponda ao Cu_2O , pois se trata de um material nanocristalino ou amorfo. Já autores como Hung (2009) e Tseng e Wey (2006) que trabalharam com cobre em CAs e Goswami, Raul e Purkait (2012) que trabalharam com nanopartículas de cobre sugerem que os picos encontrados nos materiais são referentes ao óxido de cobre na forma de CuO .

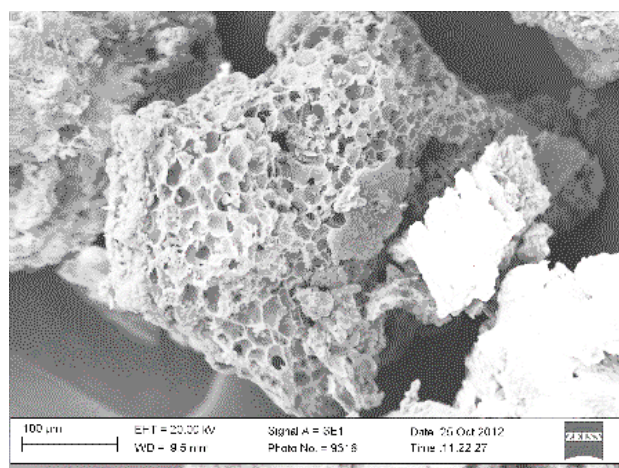
Pelos resultados encontrados neste trabalho e os relatados na literatura, seria interessante a utilização de outras técnicas instrumentais para confirmar a fase ativa dos metais suportados no biochar e nos CAs.

4.2.7.5 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 32a a 32d estão as micrografias do biochar e dos materiais produzidos a partir dele.

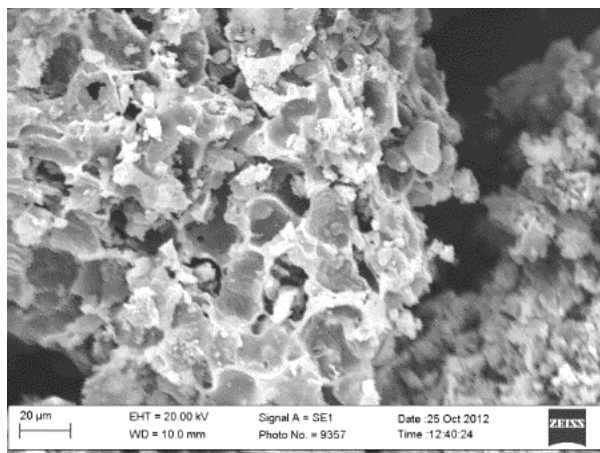


(a)

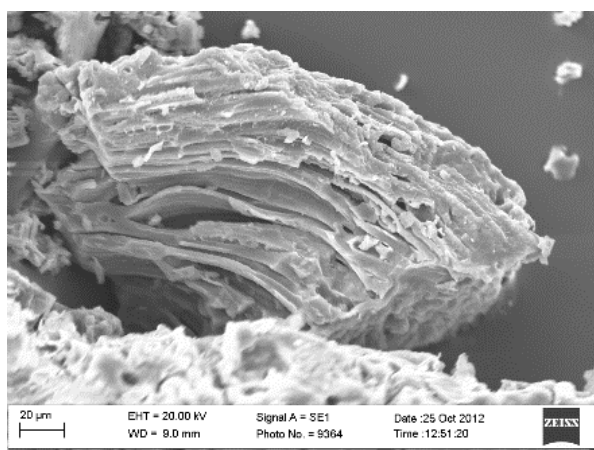


(b)

Figura 32 Micrografias do Biochar(a), Biochar-F(b), Biochar-C(c) e Biochar-FC (d) (...continua...)



(c)



(d)

Figura 32 Micrografias do Biochar(a), Biochar-F(b), Biochar-C(c) e Biochar-FC (d)

Observa-se pelas microscopias que o biochar, com ou sem os metais suportados, apresenta uma morfologia predominantemente na forma de colmeias.

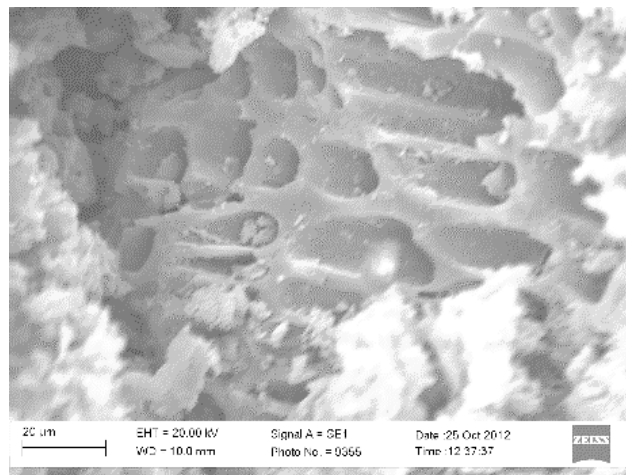
Na Tabela 9, estão representados os resultados de EDS para os materiais.

Tabela 9 Análise elementar por EDS para os materiais obtidos a partir do Biochar

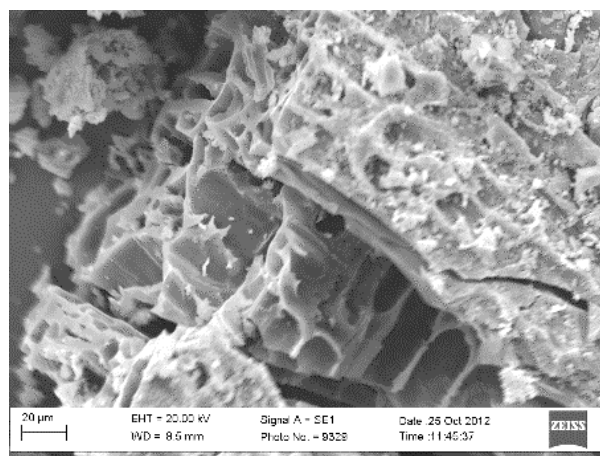
Elementos:	Biochar	Biochar-F	Biochar-C	Biochar-FC
O	34,89	38,59	20,67	25,01
Mg	9,64	9,70	6,26	3,68
P	10,52	5,94	4,40	7,41
S	0,67	-	-	-
K	2,75	1,55	2,01	-
Si	2,49	11,90	5,35	2,49
Cl	1,42	-	1,23	-
Na	-	4,02	-	-
Ca	12,52	2,99	6,18	2,31
Al	-	0,79	2,11	0,88
C	-	-	-	-
Fe	-	21,51	-	29,18
Cu	-	-	51,78	29,01

Pela Tabela 9 é possível observar que nos materiais há a presença do elemento silício (Si), que é decorrente da areia/silica utilizada no leito fluidizado no processo de pirólise rápida e que os materiais apresentam grande quantidade de minerais como Mg, P, K e Ca. Entre os materiais com metais suportados, o Biochar-C apresenta maior teor de metal 51,78%, e no Biochar-FC os teores dos metais são semelhantes.

Nas Figuras 33a a 33d estão as micrografias do CAK e dos materiais produzidos a partir dele.



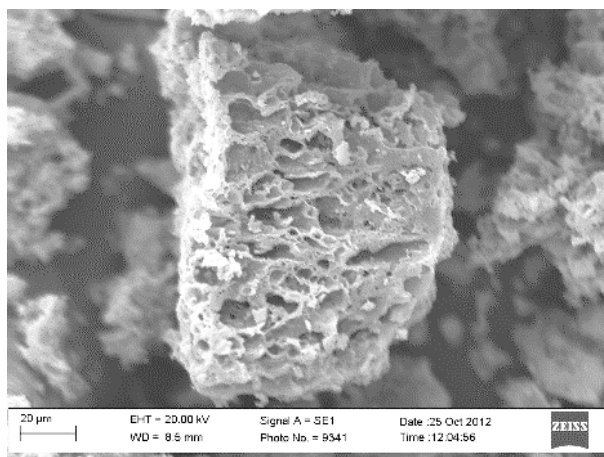
(a)



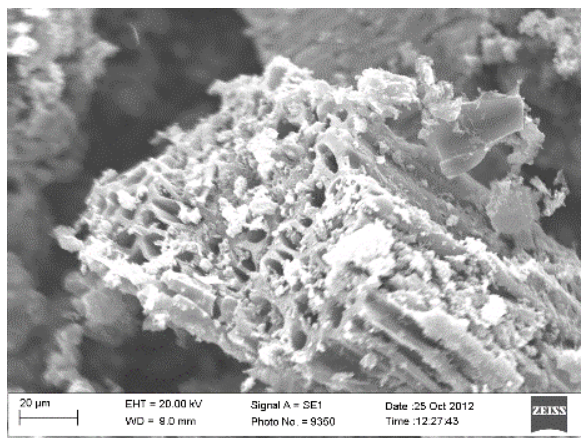
(b)

Figura 33 Micrografias do CAK(a), CAK-F(b), CAK-C(c) e CAK-FC (d)

(...continua...)



(c)



(d)

Figura 33 Micrografias do CAK(a), CAK-F(b), CAK-C(c) e CAK-FC (d)

Pelas microscopias dos materiais a partir do CAK é possível observar as diferenças dos mesmos em relação ao biochar precursor, em decorrência da temperatura e do processo de ativação, os carvões ativados apresentam poros na forma de canais e não mais como colmeias.

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise por EDS para os materiais obtidos a partir do CAK.

Tabela 10 Análise elementar por EDS para o CAK e os materiais obtidos a partir dele

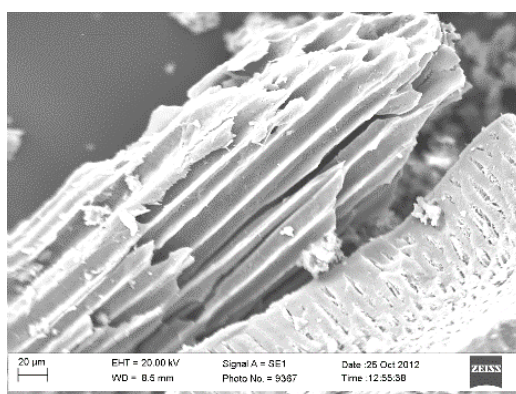
Elementos:	CAK	CAK-F	CAK-C	CAK-FC
O	26,27	27,99	22,27	24,43
Mg	6,37	7,52	10,35	5,08
P	3,38	3,28	5,58	2,79
Cl	0,81	-	-	-
K	2,98	2,32	2,91	2,66
Si	1,88	1,98	2,18	4,30
Ca	3,39	4,72	4,39	3,58
Al	0,51	0,57	0,84	0,58
F	0,64	-	-	-
Zn	53,74	26,36	10,88	28,51
C	-	-	-	-
Fe	-	25,25	-	10,82
Cu	-	-	40,56	17,24

Pela Tabela 10, assim como para os materiais provenientes do biochar, é possível observar quantidades de Si provenientes da areia/sílica utilizada no reator do processo de pirólise rápida. Os teores de potássio são semelhantes aos

do biochar, o que pode evidenciar que os carvões ativados foram lavados de forma correta.

Entre os materiais, contendo metais, o CAK-C foi o que apresentou maior teor de metal, 40,56%. Já no material CAK-FC, o cobre apresenta maior teor que o ferro, o que não ocorreu no biochar.

Nas Figuras 34a a 34d estão as micrografias do CAZ e dos materiais produzidos a partir dele.



(a)

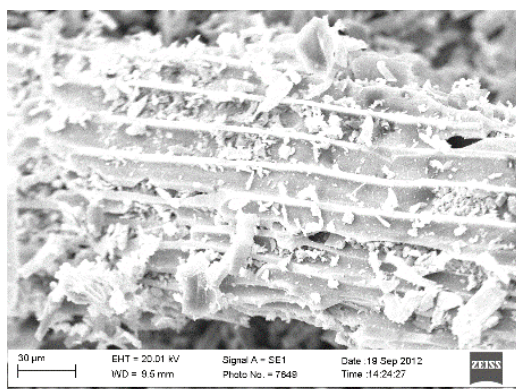
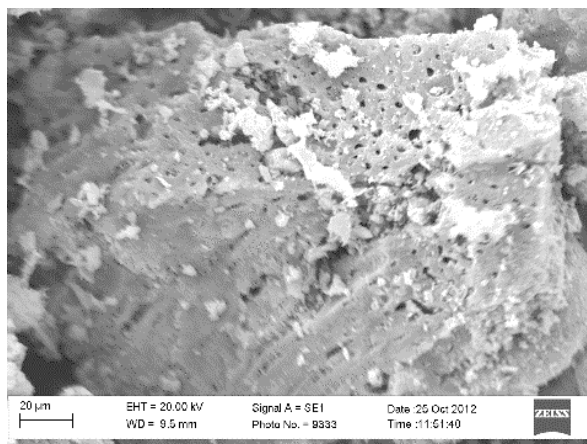
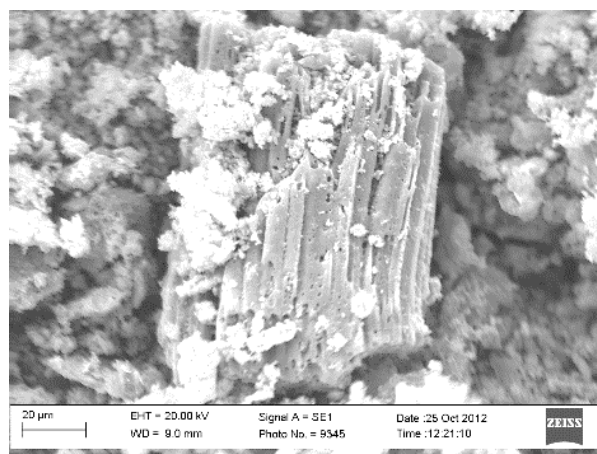


Figura 34 Micrografias dos materiais CAZ(a), CAZ-F(b), CAZ-C(c) e CAZ-FC (d) (...continua...)



(c)



(d)

Figura 34 Micrografias dos materiais CAZ(a), CAZ-F(b), CAZ-C(c) e CAZ-FC (d)

Os resultados das análises por EDS para o CAZ e para os materiais obtidos a partir dele estão na Tabela 11.

Tabela 11 Análise elementar por EDS para o CAZ e para os materiais obtidos a partir dele

Elementos:	CAZ	CAZ-F	CAZ-C	CAZ-FC
O	53,01	15,31	26,54	26,49
Mg	-	-	-	3,27
P	-	-	1,20	1,38
Cl	-	40,87	22,33	25,01
S	-	-	1,51	2,02
K	-	-	-	-
Si	46,24	3,53	14,81	12,34
Ca	-	-	-	1,39
Al	-	1,90	3,83	2,63
F	0,75	-	-	-
Zn	-	27,89	9,93	7,08
C	-	-	-	-
Ag	-	0,86	-	-
Fe	-	9,63	-	2,86
Cu	-	-	19,82	15,49

Assim como nos demais materiais, provenientes do CAK, estes apresentam os poros em forma de canais, no entanto, os poros dos materiais com cobre suportados apresentam os poros com diâmetros menores.

Nestes materiais, assim como nos demais, há a presença de Si (Tabela 11) da areia utilizada como leito fluidizado no processo de pirólise rápida, Nota-se, também, que os materiais produzidos apresentam resíduos da ativação, elevados teores de zinco e cloro, causa da lavagem incorreta do CA. O teor de cloro, também, pode ser atribuído aos resíduos do HCl utilizado para desobstruir os poros.

Entre os metais, o cobre foi o que apresentou maior teor no CAZ-C, no entanto, nota-se que os metais estão presentes em menores teores quando comparados com os materiais do Biochar e do CAK.

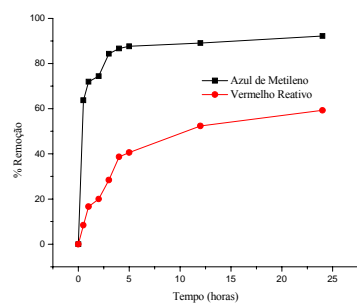
O equipamento utilizado na análise de EDS não estava reconhecendo o elemento carbono, por isso os teores dos mesmos representados por (-), considerando um material carbonáceo, seria praticamente impossível não conter esse elemento nos materiais produzidos.

4.2.8 Análises de adsorção

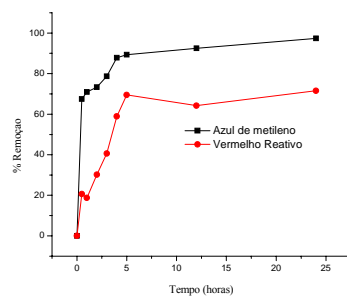
Primeiramente foi realizada a cinética de adsorção dos materiais para saber qual o intervalo de tempo em que ficaram saturados apresentando suas adsorções máximas. Posteriormente, realizou-se o teste de adsorção a fim de saber qual é essa adsorção máxima de cada material.

4.2.8.1 Cinética de adsorção

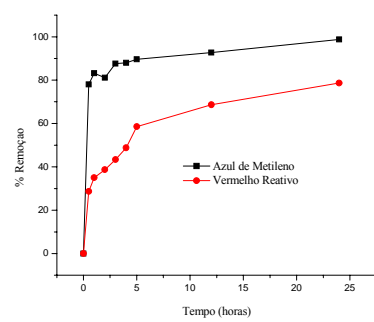
As cinéticas de adsorção dos materiais foram investigadas à temperatura ambiente, e as variações das concentrações (50mg.L^{-1}) dos corantes azul de metileno e vermelho reativo, em função do tempo, são mostradas nas Figuras 35a a 35l.



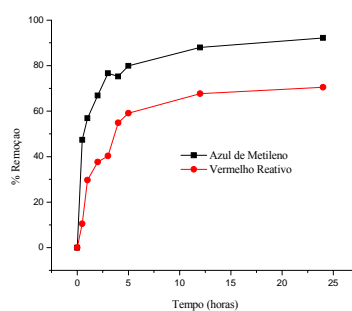
(a)



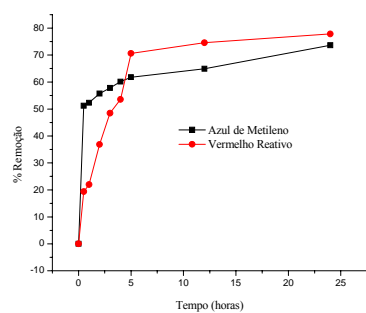
(b)



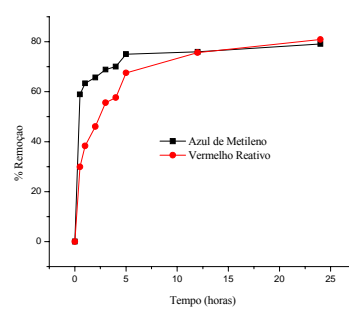
(c)



(d)

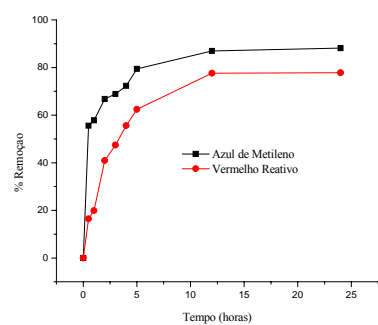


(e)

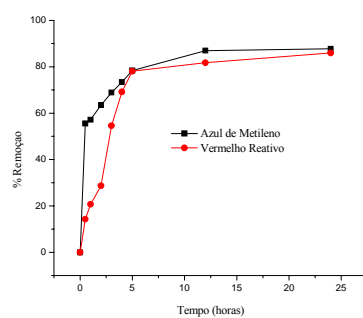


(f)

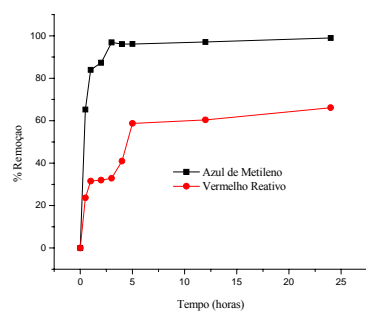
Figura 35 Cinética de adsorção para Biochar (a), Biochar-F (b), Biochar-C (c), Biochar-FC (d), CAK (e), CAK-F (f), CAK-C (g), CAK-FC (h), CAZ (i), CAZ-F (j), CAZ-C (k) e CAZ-FC (l) (...continua...)



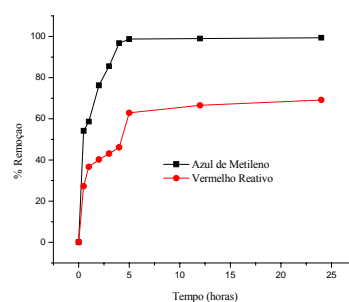
(g)



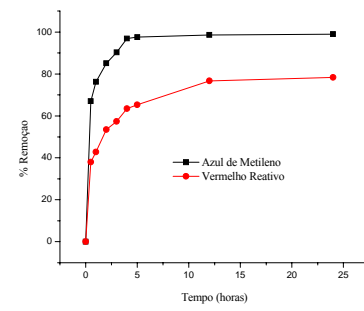
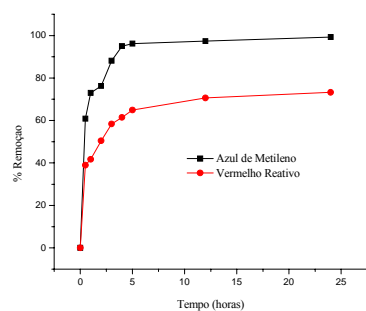
(h)



(i)



(j)



(k)

(l)

Figura 35 Cinética de adsorção para Biochar (a), Biochar-F (b), Biochar-C (c), Biochar-FC (d), CAK (e), CAK-F (f), CAK-C (g), CAK-FC (h), CAZ (i), CAZ-F (j), CAZ-C (k) e CAZ-FC (l)

A cinética de adsorção apresenta o tempo em que o sistema adsorvente-adsorvato entra em equilíbrio. Nota-se que o processo de adsorção atinge o equilíbrio em, aproximadamente, 5 horas para todos os materiais obtidos diretamente, a partir do biochar, tanto na adsorção do azul de metileno quanto vermelho reativo, removendo 92% e 67%, respectivamente. No entanto, nos materiais ativados, este período é reduzido, para, aproximadamente, 2 horas, removendo, aproximadamente, 98% do corante azul de metileno e 77% de vermelho reativo, para os materiais obtidos a partir do CAZ.

Os materiais, contendo metais suportados, apresentam cinéticas semelhantes aos seus precursores. E, para todos os materiais, a adsorção é rápida no início, diminuindo com o tempo e isso se deve pela disposição dos sítios disponíveis.

4.2.8.2 Testes de adsorção

Os testes de adsorção dos materiais, também, foram realizados utilizando como adsorvato o azul de metileno e o vermelho reativo. Nas Figuras 36a a 36l, estão apresentadas as isotermas de adsorção para os materiais. E na Tabela 12 estão os dados calculados e ajustados para a determinação das capacidades máximas de adsorção pra cada material.

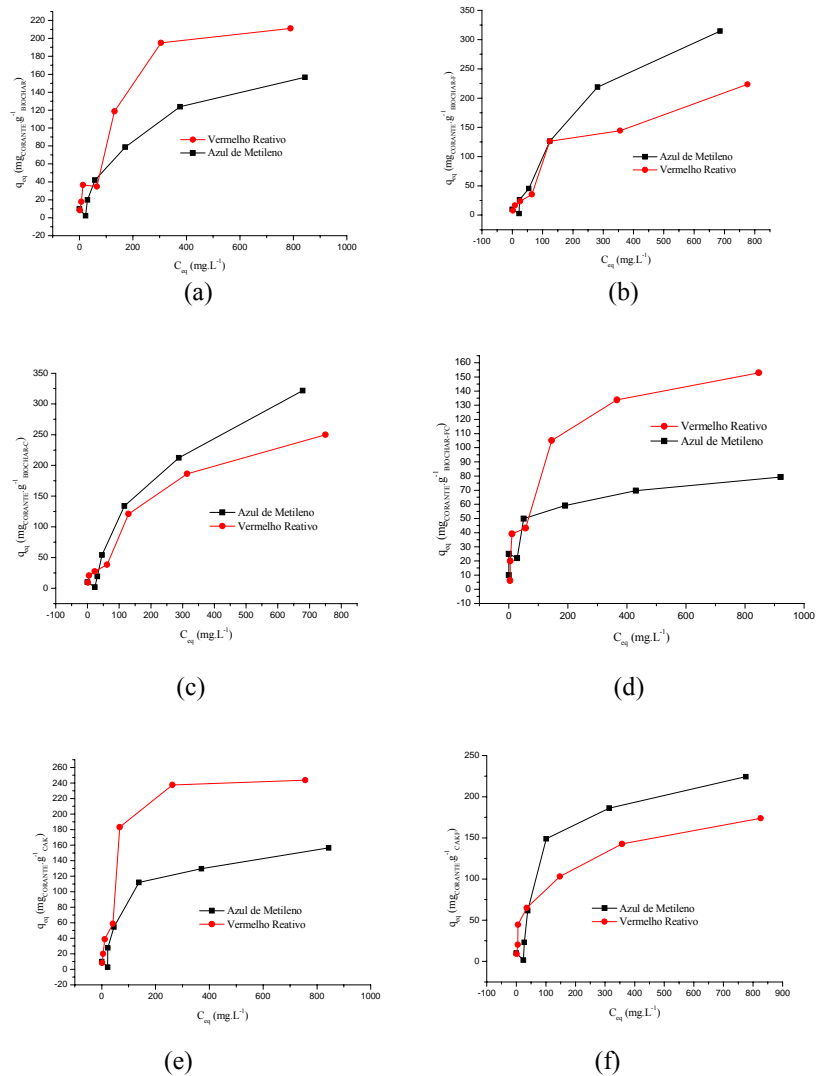


Figura 36 Isothermas de adsorção para Biochar (a), Biochar-F (b), Biochar-C (c), Biochar-FC (d), CAK (e), CAK-F (f), CAK-C (g), CAK-FC (h), CAZ (i), CAZ-F (j), CAZ-C (k) e CAZ-FC (l) (...continua...)

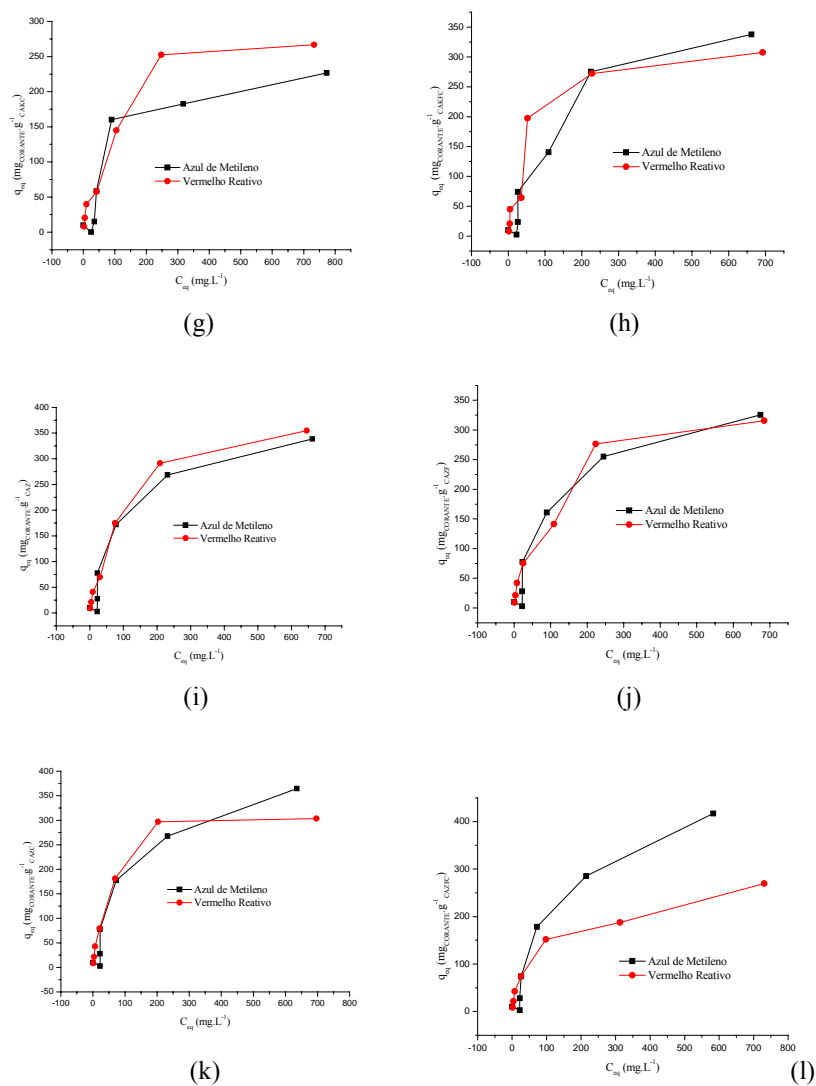


Figura 36 Isotermas de adsorção para Biochar (a), Biochar-F (b), Biochar-C (c), Biochar-FC (d), CAK (e), CAK-F (f), CAK-C (g), CAK-FC (h), CAZ (i), CAZ-F (j), CAZ-C (k) e CAZ-FC (l)

Tabela 12 Capacidades máximas de adsorção dos materiais

	Azul de Metileno		Vermelho Reativo	
	R ²	q _{máx.} (mg.g ⁻¹)	R ²	q _{máx.} (mg.g ⁻¹)
Biochar	0,9812	210,87	0,9323	278,03
Biochar-F	0,9848	509,81	0,9354	287,20
Biochar-C	0,9804	511,93	0,9773	349,56
Biochar-FC	0,8394	79,99	0,9407	172,23
CAK	0,9451	179,19	0,9158	280,56
CAK-F	0,9230	270,48	0,9895	172,47
CAK-C	0,8588	274,52	0,9608	329,67
CAK-FC	0,9451	468,01	0,9279	343,80
CAZ	0,9450	424,03	0,9911	423,53
CAZ-F	0,9538	411,64	0,9602	380,93
CAZ-C	0,9462	458,77	0,9844	345,92
CAZ-FC	0,9628	572,12	0,9793	271,45

Os dados foram ajustados para o modelo matemático não linear de Langmuir significando que os materiais apresentam superfícies uniformes e com sítios de adsorção semelhantes, e que as adsorções ocorreram em sítios definidos com apenas uma molécula por sítio, formando uma monocamada.

Para o adsorvato azul de metileno, o material CAZ-FC foi o que apresentou maior capacidade de adsorção, 572,12 mg.g⁻¹, valor maior que os

encontrados por Foo e Hameed (2012b), ($379,63 \text{ mg.g}^{-1}$) já o material Biochar-FC foi o que apresentou a menor capacidade, $79,99 \text{ mg.g}^{-1}$.

Para o vermelho reativo, os materiais CAZ e Biochar-FC foram os que apresentaram a melhor e a pior adsorção, $423,53 \text{ mg.g}^{-1}$ e $172,23 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Nota-se que entre os materiais provenientes do biochar, o Biochar-C foi o que apresentou maior adsorção do azul de metileno ($511,93 \text{ mg.g}^{-1}$), e o Biochar-FC a menor ($79,99 \text{ mg.g}^{-1}$), o mesmo observado para o corante vermelho reativo, $349,56 \text{ mg.g}^{-1}$ e $172,23 \text{ mg.g}^{-1}$.

Entre os carvões ativados com carbonato de potássio, o material CAK-FC ($468,01 \text{ mg.g}^{-1}$) e CAK ($179,19 \text{ mg.g}^{-1}$) foram os que apresentaram maior e menor capacidade de adsorção da molécula azul de metileno, respectivamente. Já para o vermelho reativo o material CAK-FC foi o que apresentou maior capacidade ($343,80 \text{ mg.g}^{-1}$) e o CAK-F a menor capacidade de adsorção ($171,47 \text{ mg.g}^{-1}$).

Entre os carvões ativados com cloreto de zinco, o material CAZ-FC foi o que apresentou maior capacidade de adsorção ($572,12 \text{ mg.g}^{-1}$), e o CAZ-F a menor capacidade de adsorção do corante azul de metileno ($411,64 \text{ mg.g}^{-1}$). Para o corante vermelho reativo, foram o CAZ ($423,53 \text{ mg.g}^{-1}$) e o CAZ-FC ($271,45 \text{ mg.g}^{-1}$) que apresentaram a maior e a menor capacidade de adsorção, respectivamente.

Entre todos os materiais, o adsorvato azul de metileno foi mais adsorvido que o vermelho reativo, isso se deve à longa cadeia e estrutura molecular deste, que dificulta a difusão e a orientação espacial sobre as superfícies, desfavorecendo sua adsorção quando comparado ao azul de metileno.

Nota-se que os metais suportados influenciam favorável ou desfavoravelmente as adsorções das moléculas modelo, por dois modos distintos

ora por catalisar a degradação das moléculas e ora por obstruir os poros dos materiais, no entanto, todos os materiais apresentam potenciais na aplicação em remediação ambiental. E como as moléculas modelo azul de metileno e vermelho reativo apresentam tamanhos e propriedades diferentes, possivelmente, suas adsorções foram em poros de tamanhos diferentes.

Com base na isoterma de adsorção, é possível ter uma compreensão da natureza de uma superfície, uma vez que os corantes utilizados apresentam cargas eletrônicas distintas (NOROOZI; SORIAL, 2013).

Os CAs produzidos apresentam grandes potenciais para serem usados como adsorventes e apresentaram resultados maiores que os apresentados por Auta e Hameed (2013) e Rafatullah et al. (2010) os quais testaram compósitos de carvão ativado com quitosana na adsorção de corantes catiônicos e aniônicos. Os resultados para o azo-corante, também, foram melhores que os de Wang (2012) que avaliou a adsorção de azo-corantes por carvão ativado a partir de bambu e até mesmo do trabalho de Namasivayam, Sangeetha e Gunasekaran (2007) que produziram carvão ativado a partir da casca do pinhão manso e o avaliaram como adsorvente para azo-corantes.

5 CONCLUSÃO

Os 12 materiais produzidos por este trabalho se apresentam como potenciais adsorventes para contaminantes azul de metileno e vermelho reativo em meio aquoso. Sendo o CAZ-FC o que mais adsorveu a molécula modelo azul de metileno ($572,12 \text{ mg.g}^{-1}$) valor superior ao de muitos trabalhos publicados na área. Assim como para o CAZ que foi o material que mais adsorveu a molécula modelo vermelho reativo ($423,53 \text{ mg.g}^{-1}$).

Entre os materiais provenientes do biochar, o Biochar-C foi o que mais adsorveu as moléculas modelo estudadas. Entre os carvões ativados com carbonato de potássio, o CAK-FC foi o que mais adsorveu as moléculas azul de metileno e vermelho reativo. Já para os carvões ativados com cloreto de zinco, e para a molécula modelo azul de metileno, o CAZ-FC foi o que apresentou maior capacidade de adsorção, e para o vermelho reativo que apresentou maior capacidade foi CAZ-F. A maior adsorção dos carvões ativados e de seus materiais, contendo metais suportados, deve-se, além de outros fatores, à ativação, ao fato de terem passado por dois tratamentos térmicos, como é o caso dos carvões ativados, e por três tratamentos térmicos como é o caso dos carvões com metais suportados e o Biochar passou apenas pelo processo de pirólise. No entanto, a utilização destes materiais é uma alternativa interessante na remediação da contaminação ambiental, causada por compostos orgânicos, tendo em vista as altas capacidades de adsorção dos materiais produzidos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. L. de. **Modificação química de resíduo lignocelulósico para a preparação de compósito**. 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- ADINAVEEN, T. et al. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 19, n. 5, p. 1470-1476, Jan. 2013.
- AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 16, n. 7, p. 5101-5109, Sept. 2012.
- APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 98, p. 29-36, Nov. 2012.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMIST. **Official methods of analysis**. 17th ed. Arlington, 2000. 2 v.
- ATABANI, A. E. et al. Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 18, p. 211-245, Feb. 2013.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 2 v.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids and surfaces B, Biointerfaces**, Amsterdam, v. 105, p. 199-206, May 2013.
- BARROW, C. J. Biochar: potential for countering land degradation and for improving agriculture. **Applied Geography**, Oxford, v. 34, p. 21-28, May 2012.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 219, p. 499-511, Mar. 2013.

BOATENG, A. A. et al. Sustainable production of bioenergy and biochar from the straw of high-biomass soybean lines via fast pyrolysis. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, New York, v. 29, n. 2, p. 175-183, 2010.

BOONRATTANAKIJ, N.; LU, M. C.; ANOTAI, J. Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process. **Water Research**, New York, v. 45, n. 10, p. 3255-3262, May 2011.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 38, p. 68-94, Mar. 2012.

BRUUN, E. W. et al. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 3, p. 1182-1189, Mar. 2011.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, Essex, v. 107, p. 419-428, Mar. 2012.

CARRIER, M. et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 96, p. 24-32, July 2012.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 298-307, Jan. 2011.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JÚNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 181-188, jan. 2010.

CASTRO, C. S. et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, nov./dez. 2009.

CHEN, W. et al. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, Lausanne, v. 234, p. 76-83, Jan. 2013.

CHEN, X. et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 19, p. 8877-8884, Oct. 2011.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil using *Lemna perpusilla* Torrey ash as heterogeneous catalyst. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 55, p. 2-5, Mar. 2013.

CONTRAN, N. et al. State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: from sowing to biodiesel and by-products. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, p. 202-215, Mar. 2013.

DAI, J.; CUI, H.; GRACE, J. R. Biomass feeding for thermochemical reactors. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 716-736, Oct. 2012.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 15, n. 1, p. 366-378, Jan. 2011.

DEHKHODA, A. M.; ELLIS, N. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 207, p. 86-92, May 2013.

DEHKHODA, A. M.; WEST, A. H.; ELLIS, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 382, n. 2, p. 197-204, July 2010.

DO, M. H. et al. Activated carbon/Fe(3)O(4) nanoparticle composite: fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 85, n. 8, p. 1269-1276, Nov. 2011.

DUBAL, D. P. et al. Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 492, n. 1/2, p. 26-30, Mar. 2010.

EOM, I. Y. et al. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 3, p. 3437-3444, Mar. 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W. Gruyter, 1989. 613 p.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. **Bioresource Technology**, Essex, v. 111, p. 425-432, May 2012a.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: influence of operational parameters. **Bioresource Technology**, Essex, v. 103, n. 1, p. 398-404, Jan. 2012b.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 98, p. 123-128, Nov. 2012c.

GALÁN, J. et al. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 219, p. 62-68, Mar. 2013.

GARCÍA BLANCO, A. A. et al. A comparative study of various microporous materials to store hydrogen by physical adsorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 19, p. 14870-14880, Oct. 2012.

GOSWAMI, A.; RAUL, P. K.; PURKAIT, M. K. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 90, n. 9, p. 1387-1396, Sept. 2012.

HOSSAIN, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 92, n. 1, p. 223-228, Jan. 2011.

HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ γ -Al₂O₃. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 2, p. 143-149, Jan. 2013.

HUANG, Y. F. et al. Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS). **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 3, p. 3527-3534, Feb. 2011.

HUNG, C. M. Activity of Cu-activated carbon fiber catalyst in wet oxidation of ammonia solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 2/3, p. 1314-1320, July 2009.

IOANNIDOU, O. A. et al. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. **Chemosphere**, Oxford, v. 80, n. 11, p. 1328-1336, Sept. 2010.

ISAHAK, W. N. R. W. et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 16, n. 8, p. 5910-5923, Oct. 2012.

KILIÇ, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 261, p. 247-254, Nov. 2012.

KIM, H. Y. et al. Biomass characteristics and ethanol production of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) treated with slurry composting and biofiltration liquid as fertilizer. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 42, p. 10-17, July 2012.

KIM, K. H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, Essex, v. 118, p. 158-162, Aug. 2012.

KIM, K. H. et al. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. **Renewable Energy**, Oxford, v. 50, p. 188-195, Feb. 2013.

KIM, S. W. et al. Bio-oil from the pyrolysis of palm and *Jatropha* wastes in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 108, p. 118-124, Apr. 2013.

KOH, M. Y.; MOHD GHAZI, T. I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 15, n. 5, p. 2240-2251, June 2011.

KRASZNAI, D. J.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F. Quantitative characterization of lignocellulosic biomass using surrogate mixtures and multivariate techniques. **Bioresource Technology**, Essex, v. 110, p. 652-661, Apr. 2012.

KUMAR, G.; SEN, B.; LIN, C. Y. Pretreatment and hydrolysis methods for recovery of fermentable sugars from de-oiled Jatropha waste. **Bioresource Technology**, Essex, v. 145, p. 275-279, Mar. 2013.

LA ROVERE, E. L.; PEREIRA, A. S.; SIMÕES, A. F. Biofuels and sustainable energy development in Brazil. **World Development**, New York, v. 39, n. 6, p. 1026-1036, June 2011.

LEHMANN, J. et al. Biochar effects on soil biota: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 43, n. 9, p. 1812-1836, Sept. 2011.

LI, R. et al. Application of mineral bed materials during fast pyrolysis of rice husk to improve water-soluble organics production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 119, p. 324-330, Sept. 2012.

LIANG, Y. et al. Fermentable sugar release from Jatropha seed cakes following lime pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 16, p. 6417-6424, Aug. 2010.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 449-467, Aug. 2012.

LIN, T. Y.; KUO, C. P. WITHDRAWN: pyrolysis mechanisms of bagasse and sawdust with ingredient calorific values. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, 2012. In press.

LIU, P. et al. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. **Bioresource Technology**, Essex, v. 121, p. 235-240, Oct. 2012.

LU, Q. et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 92, n. 2, p. 430-438, Nov. 2011.

MA, L. et al. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**, New York, v. 30, n. 4, p. 859-873, 2012.

MANURUNG, R. et al. Valorisation of *Jatropha curcas* L. plant parts: nut shell conversion to fast pyrolysis oil. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 87, n. 3, p. 187-196, Sept. 2009.

MARTÍNEZ, J. D. et al. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. **Energy**, Oxford, v. 36, n. 6, p. 3846-3854, June 2011.

MIAO, Q. et al. Modeling biomass gasification in circulating fluidized beds. **Renewable Energy**, Oxford, v. 50, p. 655-661, Feb. 2013.

MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M.; DARZI, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 14, n. 6, p. 1591-1599, Aug. 2010.

MOHAN, D. et al. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 172, n. 2/3, p. 1111-1125, Aug. 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 3, p. 848-889, May 2006.

MURATA, K. et al. Catalytic fast pyrolysis of *jatropha* wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 94, p. 75-82, Mar. 2012.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 37, p. 142-149, Feb. 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**, Rugby, v. 85, n. 2, p. 181-184, Jan. 2007.

NGUYEN, T. D. et al. Magnetic Fe(2)MO(4) (M:Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, n. 2/3, p. 653-61, Jan. 2011.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 25, n. 3, p. 419-429, Mar. 2013.

NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 5, p. 1786-1792, Mar. 2009.

OLESZCZUK, P. et al. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. **Bioresource Technology**, Essex, v. 111, p. 84-91, May 2012.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 373, n. 1/2, p. 1-56, Jan. 2010.

OOI, P. K. et al. Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 140, n. 1, p. 243-248, June 2013.

PADMAKUMAR, G. P. et al. Characterization of aeolian sands from Indian desert. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 139/140, p. 38-49, June 2012.

PARK, H. J. et al. Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus. **Fuel**, London, v. 97, p. 379-384, July 2012.

PARK, Y. K. et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**, Oxford, v. 42, p. 125-130, June 2012.

PASANGULAPATI, V. et al. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 114, p. 663-669, June 2012.

PEREIRA, E. G. et al. Sustainable energy: a review of gasification technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 16, n. 7, p. 4753-4762, Sept. 2012.

PRASAD, L. et al. Experimental assessment of toxic phorbol ester in oil, biodiesel and seed cake of *Jatropha curcas* and use of biodiesel in diesel engine. **Applied Energy**, London, v. 93, p. 245-250, May 2012.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 70-80, May 2010.

REGMI, P. et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 109, p. 61-69, Oct. 2012.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SOLANO, A. L. **Chemistry and physics of carbon**. New York: M. Dekker, 1989. 565 p.

RONSE, F. et al. Secondary reactions of levoglucosan and char in the fast pyrolysis of cellulose. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, New York, v. 31, n. 2, p. 256-260, 2012.

ROSSI, A. F. et al. Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: effects of the calcination temperature in the process efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 111/112, p. 254-263, Jan. 2012.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, June 2011.

SANCHEZ-SILVA, L. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 109, p. 163-172, Apr. 2012.

SIENGCHUM, T.; ISENBERG, M.; CHUANG, S. S. C. Fast pyrolysis of coconut biomass: an FTIR study. **Fuel**, London, v. 105, p. 559-565, Mar. 2013.

SJÖSTRÖM, E. Wood polysaccharides. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic, 1981. 51 p.

SONG, M. et al. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 48, n. 800, p. 250-256, Jan. 2013.

SULLIVAN, A. L.; BALL, R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 47, p. 133-141, Feb. 2012.

SUN, Y. C. et al. Structural and thermal characterization of hemicelluloses isolated by organic solvents and alkaline solutions from Tamarix

austromongolica. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 10, p. 5947-5951, May 2011.

TEIXEIRA, P. et al. Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 39, p. 192-203, Apr. 2012.

TITA, S.; PAIVA, J. M. F. de; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos□: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 4, p. 228-239, out./dez. 2002.

TOKARSKÝ, J. et al. A low-cost photoactive composite quartz sand/TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 222, p. 488-497, Apr. 2013.

TREVIÑO-CORDERO, H. et al. 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**, London, v. 42, p. 315-323, Mar. 2013.

TSENG, H. H.; WEY, M. Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO(2) reaction catalysts. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, n. 5, p. 756-66, Feb. 2006.

TSENG, R. L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsteden, v. 147, n. 3, p. 1020-1027, Aug. 2007.

UNUR, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 168, p. 92-101, Mar. 2013.

VARDON, D. R. et al. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 109, p. 178-187, Apr. 2012.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, London, v. 94, p. 1-33, Apr. 2012.

VIKARI, L.; VEHEMAANPERÄ, J.; KOIVULA, A. Lignocellulosic ethanol: from science to industry. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 46, p. 13-24, Nov. 2012.

- VIRGINIE, M. et al. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 121/122, p. 214-222, June 2012.
- WANG, K. et al. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 127, p. 494-499, Jan. 2013.
- WANG, L. Application of activated carbon derived from “waste” bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 102, p. 79-87, July 2012.
- WANG, S. et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 91, n. 1, p. 183-189, May 2011.
- WU, Q. F.; ZHANG, F. S. A clean process for activator recovery during activated carbon production from waste biomass. **Fuel**, London, v. 94, p. 426-432, Apr. 2012.
- XIN-HUI, D. et al. Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 3920-3926, Oct. 2011.
- YAKOUT, S. M.; SHARAF EL-DEEN, G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, 2012. In press.
- YANG, D. et al. Studies on the structural characterization of lignin, hemicelluloses and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo. **Industrial Crops and Products**, London, v. 43, p. 141-149, May 2013.
- YANG, K. et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 15, p. 6163-6169, Aug. 2010.
- YOUSEF, R. I. et al. Degree of reactivity of two kaolinitic minerals in alkali solution using zeolitic tuff or silica sand filler. **Ceramics International**, Faenza, v. 38, n. 6, p. 5061-5067, Aug. 2012.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 3, p. 3488-3497, Feb. 2011.

ZHANG, M. et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 210, p. 26-32, Nov. 2012.

ZHANG, Q. et al. Deciphering effects of chemical structure on azo dye decolorization/degradation characteristics: bacterial vs. photocatalytic method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 43, n. 5, p. 760-766, Sept. 2012.

ZHANG, X. et al. Surface properties of activated carbon from different raw materials. **International Journal of Mining Science and Technology**, New York, v. 22, n. 4, p. 483-486, July 2012.

ZHANG, Z. et al. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, p. 41-49, Mar. 2013.

ZHENG, W. et al. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 121-6, Sept. 2010.

ZUNIGA, A. D. G. et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, n. 21, p. 55-72, out. 2011.