

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ PARA OBTENÇÃO DE ADSORVENTE
DE AZUL DE METILENO

MARIANA SANTOS LEMOS

RIO DE JANEIRO

2019

MARIANA SANTOS LEMOS

PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ PARA OBTENÇÃO DE ADSORVENTE
DE AZUL DE METILENO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador(es): Prof. Jo Dweck, D. Eng.

Prof^ª. Lidia Yokoyama, D.Sc

Prof. Marcelo Mendes Viana, D. Eng..

RIO DE JANEIRO

2019

L555p Lemos, Mariana Santos

Pirólise da casca de arroz para obtenção de adsorvente de azul de metileno / Mariana Santos Lemos. -- Rio de Janeiro, 2019.
132 f.

Orientador: Jo Dweck.

Coorientadora: Lidia Yokoyama.

Coorientador: Marcelo Mendes Viana.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Pirólise. 2. Casca de arroz. 3. Adsorção. 4. Azul de Metileno. I. Dweck, Jo, orient. II. Yokoyama, Lidia, coorient. III. Viana, Marcelo Mendes, coorient. IV. Título.

MARIANA SANTOS LEMOS

PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ PARA OBTENÇÃO DE ADSORVENTE
DE AZUL DE METILENO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

APROVADA EM:

Jo Dweck, D. Eng., UFRJ

Lidia Yokoyama, D. Sc., UFRJ

Marcelo Mendes Viana, D. Eng., UFRJ

Ricardo Silva Aderne, D. Sc., COPPE.

Roberto Bentes de Carvalho, D. Sc., PUC/RJ

Robinson Luciano Manfro, D. Sc., UFRJ

Priscilla Lopes Florido, D. Sc., CENPES

RIO DE JANEIRO

2019

Dedico esse trabalho à minha família

AGRADECIMENTO

A Deus por ter estado presente em todos os momentos da minha vida e ter sido a força que me impulsionou a concluir mais este trabalho.

Aos meus pais que foram o alicerce durante toda a minha vida acadêmica.

Ao meu orientador Jo Dweck, meu grande mentor, que desenvolveu em mim habilidades das quais não imaginava que as possuía, mostrando-me a importância da pesquisa tornando-me pesquisadora e agora, fazendo-me chegar ao mais alto grau acadêmico. Nunca esquecerei desta pessoa quem me abriu a primeira porta, lutou e luta por mim, me foi a luz durante toda a minha vida acadêmica e agora na conclusão deste trabalho. Minha eterna gratidão pelos incentivos para alcançar patamares dos quais não imaginava alcançar.

À minha orientadora Lidia Yokoyama pelos ensinamentos, por ter me feito mais forte, mais madura e ampliado minha visão da pesquisa com seu perfil empreendedor. Também aproveito para agradecer por ter me contratado sendo recém- mestre para um cargo de tanta responsabilidade como o de pesquisadora do seu laboratório. Cargo este que foi importantíssimo para o meu amadurecimento, desenvolvimento de pensamento crítico e dinamismo, características que foram fundamentais na elaboração desta tese. Além disso, agradeço pela confiança e orientação ao longo desses anos de trabalho conjunto.

Ao meu orientador Marcelo Mendes Viana pela ajuda em algumas análises, parceria em trabalhos e orientações relacionados à tese, amizade e companheirismo.

À banca do Seminário de Acompanhamento de Tese; Juacyara Campos, Flávia Chaves, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa pelas excelentes contribuições para o desenvolvimento desta tese.

Aos amigos do Labtare, Labat e funcionários do DPI pela ajuda na execução de alguns ensaios laboratoriais e pela convivência fraterna.

Ao setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela metalização das amostras para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura; ao laboratório de Tecnologias de Hidrogênio pelas análises de Fluorescência e Difração de Raios X; ao laboratório NUMATS do programa de engenharia civil da Coppe pela realização das análises de Distribuição de Tamanho de Partícula e Microscopia Eletrônica de Varredura; ao Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LACES) pelas análises de Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas.

Agradeço, também, a todos aqueles que, de alguma maneira, me incentivaram e contribuíram para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

LEMOS, Mariana Santos. Pirólise da Casca de Arroz para Obtenção de Adsorvente de Azul de Metileno. Rio de Janeiro, 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Estima-se que de 10 a 15 % da quantidade de corantes utilizados pelas indústrias têxteis e correlatas sejam descartados em seus efluentes. O azul de metileno é um dos grandes constituintes destes efluentes, que pode causar grande impacto ambiental se lançado nos corpos d'água. Cerca de 2 milhões de toneladas de casca de arroz são geradas anualmente. Esse rejeito agroindustrial poderia ser utilizado como adsorvente de azul de metileno, por meio de pirólise, solucionando o problema deste passivo ambiental, sendo a proposta desta tese. Além de desenvolver este adsorvente e estudar a sua capacidade de adsorção de azul de metileno, a presente tese tem como objetivo dar um destino ambientalmente mais adequado para o adsorvente saturado (após uso) tendo como princípio a logística reversa estipulada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos. Para tal, foram feitas pirólises com a casca de arroz *in natura* a diferentes temperaturas selecionadas pela curva de formação de coque (400, 500 e 600 °C) obtendo os biocarvões. Após caracterizações e estudo preliminar de adsorção destes biocarvões, selecionou-se o melhor adsorvente. Posteriormente, estudou-se o equilíbrio e cinética do processo de adsorção e determinou-se os parâmetros termodinâmicos. Por fim, avaliou-se o destino final do biocarvão saturado como fonte de energia por sua combustão, e das cinzas geradas neste processo, como material pozzolânico para a fabricação de cimento pozzolânico tipo IV. Os resultados mostraram que o biocarvão pirolisado a 600 °C (CAP600) foi o melhor adsorvente apresentando maior área específica BET (20,3 m²/g), maior teor de carbono fixo (44,2 m%) e melhor capacidade adsortiva (18,9 mg/g) em 24 h de ensaio com azul de metileno (100 mg/L). Os resultados de equilíbrio mostraram que o modelo de Langmuir é o que melhor representa esta adsorção, com capacidade adsortiva máxima de 53,8 mg/g. Em termos cinéticos, a adsorção é controlada pelos modelos de pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e difusão externa. Em relação à termodinâmica, este processo de adsorção mostrou-se ser exotérmico. No estudo do destino final do biocarvão saturado, a estimativa energética obtida por sua combustão mostrou que a queima do adsorvente saturado supre a demanda energética da pirólise e ainda disponibiliza 11.643,5 J/g que pode ser utilizado em outros processos industriais. Até 20 % das cinzas geradas neste processo podem ser usadas em cimento pozzolânico.

Palavras-chave: casca de arroz, biocarvão, azul de metileno, adsorção, atividade pozzolânica

ABSTRACT

LEMOS, Mariana Santos. Pyrolysis of Rice Husk to Obtain Adsorbent of Methylene Blue. Rio de Janeiro, 2019. Thesis (Ph.D. in Chemical and Biochemical Processes Engineering)- School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

It is estimated that 10 to 15 % of the amount of dyes used by the textile and related industries is disposed as wastewater. Methylene blue is one of the major constituents of this effluent and can cause high environmental impact if released into natural water resource. About 2 million tons of rice husk are generated annually. This agroindustrial waste could be used as methylene blue adsorbent by pyrolysis, solving its environmental problem, being the proposal of this thesis. In addition to developing this new adsorbent and studying its adsorption of methylene blue, the present thesis aims to give an environmentally better destination for the saturated adsorbent (after use) based on the reverse logistics stipulated by National Policy on Solid Waste. For this, pyrolysis was performed with *in natura* rice husk at different temperatures selected by the coke formation curve (400, 500 and 600 °C) obtaining the biochars. After characterization and preliminary study of adsorption of these biochars, the best adsorbent was selected. Subsequently, the equilibrium and kinetics of the adsorption process were studied and the thermodynamic parameters were determined. The final destination of saturated biochar was evaluated as a source of energy by combustion, and of the ash generated in this process as pozzolanic material for the manufacture of type IV pozzolanic cement. The results showed that the 600 °C pyrolyzed biochar (CAP600) was the best adsorbent with the highest BET specific area (20.3 m²/g), the highest fixed carbon content (44.2 m%) and the best adsorptive capacity (18.9 mg/g) in 24 h assays with methylene blue (100 mg/L). The equilibrium results showed that the Langmuir model best represents this adsorption, with a maximum adsorption capacity of 53.76 mg/g. In kinetic terms, the adsorption is represented by pseudo-second order, intraparticle diffusion and external diffusion models. In relation to thermodynamics, this adsorption process is exothermic. In the study of the final destination of saturated biochar, the energy estimate obtained from its combustion showed that it meets the pyrolysis energy demand and also provides 11,643.5 J/g that can be used in other industrial processes. Up to 20 % of the ash generated in this process can be used in pozzolanic cement.

Keywords: rice husk, biochar, methylene blue, adsorption, pozzolanic activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura interna de uma partícula de carvão ativado.....	39
Figura 2: Diferentes tipos de poros do carvão ativado: poro fechado (C), poro blindado (B), poro de transporte (T), poro interligado (I) e rugosidade (R).....	40
Figura 3: Classificação das isotermas quanto à forma gráfica no equilíbrio, onde I – irreversível, F-favorável, EF-extremamente favorável, L-linear e NF-não avorável.....	43
Figura 4: Processo de adsorção em adsorvente poroso: (c') difusão no líquido intersticial; (c'') difusão superficial ao longo do poro.	47
Figura 5: Diagrama de blocos da rota proposta pela presente tese.....	54
Figura 6: Diagrama de blocos com a metodologia utilizada em cada etapa.....	55
Figura 7: Forno utilizado na pirólise.....	58
Figura 8: Forno programável utilizado no tratamento térmico por combustão do biocarvão saturado.....	63
Figura 9: Curvas TG e DTG da CA utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de N ₂ de 100 mL/min.....	67
Figura 10: Curvas TG, DTG e corrente iônica de CA utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de He de 35 mL/min.....	68
Figura 11: Curvas TG e DTA de CA em ar e N ₂ utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 100 mL/min de gás de arraste.....	69
Figura 12: Curvas TG e DTA de formação de coque	70
Figura 13: Curvas TG e DTA de CA em ar e N ₂ utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 100 mL/min de gás de arraste.....	71
Figura 14: Distribuição do tamanho de partícula de CA e biocarvões.....	72
Figura 15: Curvas TG e DTG de CAP600 utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de gás de arraste de 100 mL/min.....	74
Figura 16: Curvas TG e DTG de CA e biocarvões a 400, 500, 600 °C em base à massa inicial de cada amostra utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de ar de 100 mL/min.....	75
Figura 17: Curvas TG e DTG de CA e biocarvões as temperaturas de 400, 500, 600 °C em base à massa inicial de CA utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de ar de 100 mL/min.....	76

Figura 18: Micrografias da CA: (a) superfície interna menor magnitude, (b) superfície interna aumento de 100x; (c) superfície externa menor magnitude, (d) superfície externa aumento de 100x.....	78
Figura 19: Diagramas EDS da CA a) superfície interna b) superfície externa.....	79
Figura. 20: Micrografias dos biocarvões: (a) CAP400, (b) CAP400 (aumento 500x); (c) CAP500, (d) CAP600 e (e) CAP600 (aumento 500x) para amostras moídas, passantes em peneira de 0,250 mm de abertura.	
Figura 21: Diagramas EDS dos biocarvões: (a) CAP400, (b) CAP500, (c) CAP600.....	81
Figura 22: Mapeamento de EDS de CAP600 para os elementos Silício, Oxigênio e Carbono sendo a) a mistura dos três, b) Silício, c) Carbono e d) Oxigênio.....	82
Figura 23: Curvas TG, DTG e DTA de azul de metileno utilizando massa de amostra de 5 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de N ₂ de 100 mL/min.....	85
Figura 24: Concentração de azul de metileno residual em solução após adsorção, para cada adsorvente, utilizando massa de amostra de 0,2 g, C ₀ = 100 mg/L, pH= 9, V = 40 mL, velocidade = 200 rpm, tempo de contato = 24 h e T = 30°C.....	85
Figura 25: Capacidade de adsorção dos biocarvões para massa de amostra de 0,2 g, C ₀ = 100 mg/L, V = 40 mL, velocidade = 200 rpm, pH = 9, tempo de contato = 24 h e T = 30°C.....	86
Figura 26: Distribuição do tamanho de partícula de CAP600 moída, passantes em peneira de 0,045 mm de abertura.....	87
Figura 27: Potencial zeta do CAP600 para massa de amostra de 0,01 g, 30 mL de solução de KCl (0,001 mol/L), T = 30 °C.....	89
Figura 28: Efeito da dosagem de CAP600 para velocidade de agitação = 150 rpm, pH = 9, tempo de ensaio de 168 h, C ₀ = 100 mg/L, Volume de solução = 40 mL.....	90
Figura 29: Efeito do tempo de contato e temperatura na adsorção de azul de metileno (C ₀ = 100mg/L, V = 40mL, massa de CAP600 = 0,1 g, pH = 9.....	94
Figura 30: Efeito da velocidade de agitação para pH = 9, C ₀ = 100 mg/L, massa de adsorvente = 0,1g, T = 30°C.....	97
Figura 31: Capacidade de adsorção de azul de metileno utilizando CAP600 em função da concentração de equilíbrio para C ₀ = 100 mg/L, T = 30° C, velocidade de agitação = 150 rpm, tempo de contato = 168 h.....	98
Figura 32: Isoterma de Langmuir para CAP600 na adsorção de azul de metileno.....	99
Figura 33: Isoterma de Freundlich para CAP600 na adsorção de azul de metileno.....	99
Figura 34: Modelo de Pseudoprimeira ordem para CAP600 na adsorção de azul de metileno utilizando massa de amostra de 0,1 g, T= 30 °C, velocidade de agitação = 150 rpm.....	103
Figura 35: Modelo de Pseudosegunda ordem para CAP600 na adsorção de azul de metileno utilizando massa de amostra de 0,1 g, T= 30 °C, velocidade de agitação = 150 rpm.....	103

Figura. 36: Difusão intrapartícula para CAP600 na adsorção de azul de metileno utilizando massa de amostra de 0,1 g, T= 30 °C, velocidade de agitação = 150 rpm.....	107
Figura 37: Gráfico de van't Hoff para CAP600 na adsorção de azul de metileno.....	107
Figura 38: Resultado de saturação de CAP600 utilizando solução de 1000 mg/L de azul de metileno para massa de amostra = 10 g e tempo de contato = 16 h.....	109
Figura 39: Curvas TG, DTG e DTA para CAP600sat analisada em atmosfera de ar para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de ar = 100 mL/min.....	110
Figura 40: Foto ilustrativa do CAP600sat e de suas cinzas após combustão a 900°C (CCA900).....	111
Figura 41: Curvas TG, DTG e DSC de CCA900 em base à massa inicial do CAP600sat para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de ar = 100 mL/min.....	112
Figura 42: Difratoograma da CCA900.....	113
Figura 43: Curvas DSC de CAP600 em ar e CA em N ₂ em base à massa inicial de cada um, para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de gás de arraste = 100 mL/min.....	114
Figura 44: Curvas DSC de CAP600 e CA em ar em base à massa inicial de cada um, para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de gás de arraste = 100 mL/min.....	115
Figura 45: Curvas TG e DTG do cimento em base à massa da amostra inicial , para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de ar = 100 mL/min.....	117
Figura 46: Curvas TG e DTG das amostras com 0 e 20 % de substituição de cinzas, com tempo de hidratação de 4 h ,em base à massa inicial de cimento, utilizando massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento de 1 °C/min até 35 °C com isoterma por 1 h seguida de 10 °C/min até 1000 °C, vazão de ar = 100 mL/min.....	118
Figura 47: Curvas TG e DTG das amostras com 0 e 20 % de substituição de cinzas, com tempo de hidratação de 24 h, em base à massa inicial de cimento, utilizando massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento de 1 °C/min até 35 °C com isoterma por 1 h seguida de 10 °C/min até 1000 °C, vazão de ar = 100 mL/min.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de corante baseado na estrutura química.....	26
Tabela 2: Classificação do corante baseado na aplicação	27
Tabela 3: Características da adsorção física e química do carvão ativado.....	37
Tabela 4: Porosidade e adsorção.....	39
Tabela 5: Modelos de isotermas utilizados para adsorção de azul de metileno para vários adsorventes de origem agrícola.....	44
Tabela 6: Teor de umidade, voláteis, carbon fixo e cinzas para CA e CAPs (m%).....	74
Tabela 7: Quantidade de matéria orgânica residual em cada amostra em base à massa inicial de CA.....	77
Tabela 8: Composição química da CA e biocarvões a 400, 500 e 600 °C (em massa %) para amostras moídas, passantes em peneira de 0,250 mm de abertura	78
Tabela 9: Resultado da área específica , volume e diâmetro de poro para CA e biocarvões a 400, 500 e 600 °C para amostras moídas passantes em peneira de 0,150 mm de abertura.....	83
Tabela 10: Efeito da dosagem para diferentes biomassas na adsorção de azul de metileno.....	91
Tabela 11: Capacidade adsortiva para diferentes biomassas na mesma razão adsorvente/azul de metileno.....	92
Tabela 12: Comparação da capacidade adsortiva de CA, CAP600 e carvões ativados de biomassa considerando a mesma razão adsorvente/adsorvato.....	93
Tabela 13: Expressão $q = f(t)$, coeficiente de correlação e erro estimado dos dados da Figura 24	94
Tabela 14: Efeitos térmicos na adsorção de azul de metileno para adsorventes de biomassas e carvões ativados.....	96
Tabela 15: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	100
Tabela 16: Comparação da capacidade adsortiva máxima de CAP600 com adsorventes derivados de casca de arroz.....	101
Tabela 17: Comparação da capacidade adsortiva máxima de CAP600 com outros biocarvões para adsorção de azul de metileno	102
Tabela 18: Modelos cinéticos utilizados na adsorção de azul de metileno por biocarvão.....	102
Tabela 19: Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e segunda ordens.....	104

Tabela 20: Comparação dos modelos cinéticos utilizados por diferentes adsorventes na adsorção de azul de metileno.....	105
Tabela 21: Parâmetros termodinâmicos de CAP600 e outros adsorventes na adsorção de azul de metileno.....	108
Tabela 22: Composição química percentual do CCA900.....	113
Tabela 23: Dados e teores de água combinada e hidróxido de cálcio em base à massa inicial de cimento.....	119

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
CA	CASCA DE ARROZ
COD	CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO
COT	CARBONO ORGÂNICO TOTAL
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
DSC	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL
DTA	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL
FRX	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
HOD	HALOGÊNIOS ORGÂNICOS DISSOLVIDOS
IBGE	INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA
INEA	INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE
IUPAC	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
MEV-EDS	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - ESPECTROMETRIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA
NPSW	NATIONAL POLICY ON SOLID WASTE
PNRS	POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS
TG	TERMOGRAVIMETRIA
TG/MS	TERMOGRAVIMETRIA/ESPECTROMETRIA DE MASSA
UV	ULTRAVIOLETA

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução e objetivos	21
1.1 Introdução	21
1.2 Objetivo geral	23
1.3 Objetivos específicos	23
1.4 Estrutura da Tese	23
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica	25
2.1 Corantes	25
2.1.1 Classificação de corantes	25
2.2 Adsorvente	29
2.2.1 Resíduos Agroindustriais como adsorventes de baixo custo	30
2.2.1.1 Casca de arroz.....	31
2.2.1.2 Produção de carvão ativado a partir de resíduo agroindustrial	32
2.2.1.2.1 Pirólise	33
2.2.1.2.2 Ativação físico-química	34
2.2.1.2.3 Ativação química	35
2.3 Adsorção	36
2.3.1 Fundamentos	36
2.3.2 Equilíbrio	41
2.3.2.1 Isotermas de adsorção.....	41
2.3.2.1.1 Modelo de Langmuir	44
2.3.2.1.2 Modelo de Freundlich	45
2.3.3 Cinética	48
2.3.3.1 Modelos Reacionais.....	48
2.3.3.1.1 Modelos de Pseudoprimeira ordem.....	48
2.3.3.1.2 Modelos de Pseudosegunda ordem.....	48
2.3.3.2 Modelo Difusional.....	49
2.3.3.2.1 Modelo de Difusão Intrapartícula	49

2.3.4	Parâmetros Termodinâmicos	50
2.4	Destino Final	51
CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos		54
3.1	Materiais	56
3.1.1	Casca de Arroz	56
3.1.2	Corante	56
3.1.3	Cimento	56
3.2	Métodos	56
3.2.1	Pirólise e Obtenção dos biocarvões	56
3.2.1.1	Análise Térmica: Curva de formação de coque e Determinação das temperaturas de pirólise	56
3.2.1.2	Pirólise da CA e produção dos biocarvões	57
3.2.2	Caracterização da CA e biocarvões	58
3.2.2.1	Distribuição do tamanho de partícula	58
3.2.2.2	Análise Imediata	58
3.2.2.3	Quantidade de matéria orgânica	59
3.2.2.4	Fluorescência de Raios X (FRX)	59
3.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	59
3.2.2.6	Área Específica BET, tamanho e volume de poros	59
3.2.2.7	Ensaio preliminar de adsorção dos biocarvões	60
3.2.3	Ensaio de adsorção	60
3.2.3.1	Influência e determinação dos parâmetros de adsorção	60
3.2.3.1.1	Efeito do pH	60
3.2.3.1.2	Efeito da dosagem do adsorvente	60
3.2.3.1.3	Efeito do tempo de contato e temperatura	61
3.2.3.1.4	Efeito da velocidade de agitação	61
3.2.3.2	Equilíbrio	61
3.2.3.3	Cinética	61
3.2.3.4	Parâmetros Termodinâmicos	61
3.2.4	Destino Final	62

3.2.4.1	Ensaio de saturação.....	62
3.2.4.2	Combustão do biocarvão saturado.....	62
3.2.4.2.1	Análise térmica: Determinação da Temperatura de combustão	62
3.2.4.2.2	Combustão do biocarvão saturado e produção das cinzas.....	62
3.2.4.3	Caracterização das cinzas	63
3.2.4.3.1	Análise Térmica.....	63
3.2.4.3.2	Fluorescência de Raios X (FRX).....	63
3.2.4.3.3	Difração de raios X (DRX).....	63
3.2.4.4	Estimativa energética.....	64
3.2.4.5	Análise do efeito da substituição em massa de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado	64
3.2.4.5.1	Caracterização do cimento	64
3.2.4.5.2	Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e por Análise Térmica Diferencial	64
CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões		67
4.1 Pirólise e Obtenção dos biocarvões		67
4.1.1	Análise Térmica: Curva de formação de coque e Determinação das temperaturas de pirólise	67
4.1.2	Pirólise da casca de arroz e produção dos biocarvões	71
4.2 Caracterização da CA e biocarvões		71
4.2.1	Distribuição de tamanhos de partícula.....	71
4.2.2	Análise Imediata	73
4.2.3	Quantidade de matéria orgânica	74
4.2.4	Fluorescência de Raios X (FRX).....	77
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	78
4.2.6	Área Específica BET, tamanho e volume de poros	82
4.2.7	Ensaio preliminar de adsorção dos biocarvões	84
4.3	Ensaio de adsorção	87
4.3.1	Distribuição de tamanhos de partícula.....	87
4.3.2	Influência e determinação dos parâmetros de adsorção	87
4.3.2.1	Efeito do pH	88

4.3.2.2 Efeito da dosagem	89
4.3.2.3 Efeito do tempo de contato e temperatura	93
4.3.2.4 Efeito da velocidade de agitação	96
4.3.3 Equilíbrio	98
4.3.3.1 Isotermas de Adsorção	98
4.3.4 Cinética	102
4.3.4.1 Modelos Reacionais	103
4.3.4.2 Modelo Difusional	106
4.3.5 Parâmetros Termodinâmicos	107
4.4 Destino Final	109
4.4.1 Ensaio de saturação	109
4.4.2 Combustão do biocarvão saturado	110
4.4.2.1 Análise térmica: Determinação da Temperatura de combustão	110
4.4.2.2 Combustão do biocarvão saturado e produção das cinzas	111
4.4.3 Caracterização das cinzas	112
4.4.3.1 Análise Térmica	112
4.4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)	112
4.4.3.3 Difração de raios X (DRX)	113
4.4.4 Estimativa energética	114
4.4.4.1 Energia por combustão do biocarvão saturado	114
4.4.4.2 Energia por combustão dos gases de pirólise	115
4.4.4.3 Balanço Energético	116
4.4.5 Análise do efeito da substituição em massa de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado	116
4.4.5.1 Caracterização do cimento	116
4.4.5.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	117
CAPÍTULO 5: Conclusões, Sugestões e Produção Científica	121
5.1 Conclusões	121
5.2 Sugestões para futuros trabalhos	122

5.3 Produção Bibliográfica realizada durante o Doutorado122

Referências Bibliográficas124

CAPÍTULO 1: Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Estima-se que de 10 a 15 % da quantidade de corantes utilizadas pelas indústrias têxteis e correlatas sejam descartados como efluente (GUPTA E SUHAS, 2009; SHABAN et al, 2018). No caso específico do processo de tingimento da indústria têxtil cerca de 50 % do corante é perdido como efluente devido à sua baixa fixação na fibra. O azul de metileno é um importante corante básico e amplamente utilizado na indústria têxtil, principalmente, nesta etapa de tingimento sendo um dos principais constituintes do seu efluente (WANG et al, 2008; SALLEH et al, 2011). Este efluente se não for corretamente tratado antes do seu descarte no corpo d'água pode causar grande impacto ambiental, já que, além de tóxico, pode interferir na penetração de luz solar no corpo d'água impedindo a fotossíntese das plantas aquáticas, perturbando os processos de metabolismo biológico que causam a destruição de comunidades aquáticas presentes no ecossistema (GUPTA E SUHAS, 2009; WANG et al, 2008).

Segundo dados do IBGE (2016), a safra brasileira de arroz no ano de 2016 foi de 10,8 milhões de toneladas. Considerando que a casca corresponde a 20 % desse valor (FOLLETO et al, 2005), cerca de 2,16 milhões de toneladas de casca foram geradas neste ano. Sabe-se que este resíduo agroindustrial é utilizado como fonte energética. Entretanto, este rejeito volumoso poderia ser reaproveitado para outras aplicações.

A adsorção é considerada uma eficiente técnica de tratamento para remoção de corantes além de ser um processo de elevada simplicidade, flexibilidade, facilidade de operação em relação as outras técnicas (KANNAN e SUNDARAM, 2001; RAFATULLAH et al, 2010), entretanto possui como desvantagem o seu alto custo. Esse alto custo está relacionado ao carvão ativado, que é o adsorvente mais utilizado em sistemas de adsorção devido à sua grande área específica, estrutura porosa, alta capacidade de adsorção (WANG et al, 2008). Uma das formas de solucionar este problema é utilizar adsorventes de baixo custo produzidos a partir de resíduos agroindustriais.

A Lei 12305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), visa a prevenção e redução na geração de resíduos. Esta política propõe práticas de consumo sustentáveis e ações para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos, bem como a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos.

Um dos instrumentos importante desta Política é o conceito de Responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. O resíduo sólido gerado passa a ser reponsabilidade de todos, desde o fabricante ao consumidor final. A fim de viabilizar esta responsabilidade compartilhada, foi instituída a logística reversa que é um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial para reaproveitamento em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada. Em outras palavras, os produtores de um certo produto têm que prever como se dará a devolução, a reciclagem e a destinação final deste após usado. Além de propor ações, esta lei estabelece uma hierarquia entre elas, classificando a disposição em aterros sanitários como última alternativa para destino dos resíduos sólidos.

Neste contexto, o presente trabalho visa dar um destino mais nobre para o rejeito de casca arroz transformando-o em um adsorvente, por meio de pirólise, para remoção de um poluente orgânico, o azul de metileno, corante geralmente presente em efluentes têxteis e de indústrias correlatas. Em outras palavras, utilizar um passivo ambiental (casca de arroz) para solucionar o problema de outro passivo (corante). Além disso, considerando a responsabilidade compartilhada e logística reversa estipuladas pela PNRS, a presente tese também visa estudar um destino ambientalmente mais adequado para o adsorvente saturado (após uso).

Há trabalhos na literatura que estudaram a adsorção de azul de metileno por casca de arroz *in natura* (VADIVELAN E KUMAR, 2005; SHARMA et al, 2010), após pirólise e ativação química (LIN et al, 2013) e físico-química (KANNAN E SUNDARAM, 2001), e pelas cinzas geradas no seu processo de combustão (SHARMA et al, 2010; CHANDRASEH E PRAMADA, 2006). Este trabalho tem como novas contribuições: o estudo da casca de arroz como adsorvente de azul de metileno por meio apenas do processo de pirólise, sem ativação e tratamento prévio; a utilização da análise térmica como ferramenta de avaliação e seleção do adsorvente; a abordagem ambiental baseada na logística reversa do adsorvente de casca de arroz após uso.

1.2 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a casca de arroz, após processos de pirólise, como adsorvente de um poluente orgânico típico de efluente das indústrias têxteis e correlatas, o azul de metileno, assim como dar ao adsorvente obtido nas condições mais indicadas, após uso, um destino final ambientalmente melhor que sua disposição em aterro.

1.3 Objetivos Específicos

1. Utilizar técnicas de análise térmica, de termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) como ferramentas na seleção das temperaturas de pirólise da casca de arroz (CA) por meio da determinação da sua curva de formação de coque, bem como na compreensão do processo de pirólise da CA, sua caracterização e avaliação e dos produtos de pirólise (biocarvões) formados;
2. Realizar pirólises com a casca de arroz *in natura* a diferentes temperaturas indicadas pela curva de formação de coque, para obter diferentes biocarvões adsorventes em escala de bancada;
3. Caracterizar os biocarvões de cascas de arroz para determinação de suas propriedades como adsorventes por meio das seguintes técnicas: Fluorescência de Raios X (FRX), Área Superficial BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS), Termogravimetria (TG/DTG), Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS) e Análise Térmica diferencial (DTA), Distribuição de tamanho de partículas;
4. Avaliar os biocarvões adsorventes obtidos quanto a seu desempenho na adsorção do azul de metileno e selecionar o que obtiver melhor desempenho;
5. Com o melhor adsorvente, avaliar sua capacidade adsorptiva por meio do estudo das isotermas de adsorção, da cinética de adsorção e de parâmetros termodinâmicos.
6. Avaliar o destino final do biocarvão adsorvente selecionado após saturação, como fonte de energia por sua combustão, e das cinzas geradas neste processo, como agregado pozolânico para a fabricação de cimento pozolânico tipo IV.

1.4 Estrutura da tese

Para melhor entendimento dos objetivos propostos, a presente tese foi dividida em cinco capítulos além dessa introdução.

Em função do trabalho envolver a avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente produzido a partir de resíduo agroindustrial, no capítulo 2, especificamente, no item 2.1, é feita uma revisão da literatura das principais características dos corantes, seu impacto no meio ambiente e principais tratamentos utilizados para efluentes que os

contenham, apresentando a adsorção como técnica vantajosa e eficiente. No item 2.2, são apresentadas as características dos adsorventes agroindustriais, suas vantagens em relação aos adsorventes tradicionais (carvão ativado) e os processos de obtenção desses adsorventes. Por fim, no item 2.3 são apresentados os fundamentos de adsorção com a descrição dos modelos utilizados para o estudo do equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção.

O terceiro capítulo retrata todos os materiais e métodos utilizados na execução dos experimentos. No item 3.1, são apresentados os materiais utilizados nos ensaios. No item 3.2 são apresentadas as metodologias das seguintes etapas: Pirólise e Obtenção dos biocarvões; Caracterização da CA e biocarvões, Ensaio de adsorção com o melhor biocarvão e Destino Final deste após saturação. O quarto capítulo traz os resultados e discussões dessas mesmas etapas.

O quinto capítulo apresenta as considerações finais através das conclusões, sugestões para futuros trabalhos e produções científicas realizadas durante a execução desta tese.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Corantes

A importância dos corantes para a civilização humana pode ser evidenciada pelo seu alto consumo e pela gama de indústrias que os utilizam. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 100.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 tons no mundo e 26.500 tons somente no Brasil (IQBAL e ASHIQ, 2007; GUPTA e SUHAS, 2009; SHABAN et al, 2018).

Os corantes possuem dois componentes importantes na sua estrutura química: os cromóforos, que são responsáveis por produzir a cor, e os auxocromos, que são responsáveis pela fixação do corante à fibra (SALLEH et al, 2011). Os corantes podem ser classificados de acordo com o tipo de cromóforo presente em sua estrutura química.

2.1.1 Classificação de corantes

Os corantes sintéticos podem ser classificados quanto à sua estrutura química, cor e métodos de aplicação. No entanto, devido à complexidade da nomenclatura das cores, a classificação baseada na aplicação e na estrutura química são mais utilizadas. Além dessas, há também a classificação baseada na carga de sua partícula após a sua dissolução em meio aquoso (YAGUB, 2014).

Quanto à estrutura química, os corantes podem ser classificados em: azo, de antraquinona, indigóides, nitrosos, nitro, trifenilmetano e fenotiazínicos (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação de corante baseado na estrutura química.

Classe	Grupo Cromóforo	Exemplo
Corantes azo		 Preto reativo 5
Corantes de antraquinona		 Azul reativo 4
Corantes indigóides		 Índigo carmim
Corantes nitrosos		 Verde ácido 1
Corantes nitro		 Amarelo ácido 24
Corantes trifenilmetano		 Vermelho básico 9
Corantes fenotiazínicos		 Azul de metileno

Fonte: Adaptado de Scotti et al (2006) e Yagub (2014)

Quanto à aplicação os corantes podem ser classificados em: ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, de enxofre, *vat* conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação do corante baseado na aplicação

Classe	Descrição	Substratos	Métodos de aplicação
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel.	Aplicado geralmente do banho neutro ao ácido.
Básicos	Solúvel em água; corantes muito brilhantes	Tintas, papel, poliacrilonitrila, Nylon tratado e poliéster	Aplicado a partir de banhos de corantes fracamente ácidos
Diretos	Compostos aniônicos solúveis em água;	Nylon, papel, couro e algodão.	Aplicado a partir de banho neutro ou um pouco alcalino contendo eletrólito adicional. Pode ser aplicado diretamente nos materiais celulósicos (ou nos metais como cromo e cobre)
Dispersos	Não é solúvel em água	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Dispersões aquosas finas, muitas vezes aplicadas por alta temperatura, métodos a pressão ou baixa temperatura; corante pode ser recoberto em tecido e termicamente fixado.
Reativos	Compostos aniônicos solúveis em água; maior classe de corante	Lã, algodão, seda e nylon.	Sítio reativo no corante reage com o grupo funcional na fibra para ligar corante covalentemente sob influência de calor e pH.
De enxofre	Compostos orgânicos contendo enxofre ou sulfeto de sódio	Algodão	Substrato aromático com sulfeto de sódio e reoxidado à produtos insolúveis contendo enxofre na fibra
Vat	Insolúvel em água; corantes mais antigos; mais complexos quimicamente	Lã e algodão	Corantes insolúveis em água solubilizados por adição de hidrogenosulfito de sódio, depois colocado na fibra.

Fonte: Adaptado de Demirbas (2009), Gupta e Suhas (2009), Salleh et al (2011) e Yagub et al (2014)

Os corantes classificados com base na carga de sua partícula podem ser: catiônico (corantes básicos), aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos) e não-iônicos (corantes dispersos) (ROBINSON et al, 2001; SALLEH et al, 2011; YAGUB, 2014; ZHOU et al, 2015; SHABAN *et al*, 2018).

Corantes aniônicos

De acordo com Salleh et al (2011), corantes aniônicos possuem como característica comum, a presença de grupos substituintes iônicos solubilizantes em água. Incluem muitos compostos das mais variadas classes de corantes que apresentam diferentes características estruturais (por exemplo, azóica, antraquinona, corantes trifenilmetanos e nitro).

Os corantes aniônicos também incluem corantes diretos, ácidos e corantes reativos representados em grande parte pelo grupo azo. A maioria dos corantes reativos interage com o algodão, lã, etc., para formar ligações covalentes. A liberação de corantes reativos no ambiente é indesejável, porque eles têm um baixo grau de fixação devido à hidrólise de grupos reativos na fase aquosa (SALLEH et al, 2011).

Os corantes ácidos são usados em seda, lã, poliamida, acrílico modificado e fibras de polipropileno. Possuem boa solubilidade em água, todavia exercem papel nocivo aos seres humanos, visto que são ácidos sulfônicos orgânicos (SALLEH et al, 2011).

Corantes Não-iônicos

Corantes não-iônicos são corantes dispersos porque não ionizam em meio aquoso. A maior preocupação em relação a sua toxicidade se deve ao fato de serem sintetizados a partir de compostos carcinogênicos como os compostos aromáticos (ROBINSON et al, 2001).

Corantes Catiônicos

Corantes catiônicos carregam uma carga positiva em sua molécula, são solúveis em água e produzem cátions coloridos quando solubilizados. São também chamados de corantes básicos e dependem de um íon positivo, que são geralmente cloridrato ou complexos de cloreto de zinco. São altamente visíveis, possuem alto brilho e intensidade de cores (SALLEH et al, 2011).

Os corantes catiônicos são amplamente utilizados no tingimento de acrílico, lã, nylon e seda. São considerados tóxicos e podem causar efeitos nocivos, como alergia, dermatite, irritação da pele, mutações e câncer (SALLEH et al, 2011).

O azul de metileno é um importante corante básico e amplamente utilizado na indústria têxtil, principalmente, na etapa de tingimento onde cerca de 50 % de corante é perdido como efluente devido à sua baixa fixação na fibra, sendo um dos seus principais constituintes (WANG et al, 2008; SALLEH et al, 2011). Este efluente se não for corretamente tratado antes do seu descarte no corpo d'água pode causar grande impacto ambiental já que, além de tóxico, pode interferir na penetração de luz solar no corpo d'água impedindo a fotossíntese das plantas aquáticas, perturbando os processos de metabolismo biológico que causam a destruição de comunidades aquáticas presentes no ecossistema (GUPTA E SUHAS, 2009; WANG et al, 2008).

Além disso, o azul de metileno pode ocasionar vários efeitos nocivos, como queimaduras nos olhos, o que pode ser responsável por lesões permanentes aos olhos dos seres humanos e animais, irritação do trato gastrointestinal com sintomas de náuseas, vômitos e diarreia, aumento da frequência cardíaca, convulsões, taquicardia e dispneia, cianose, tetraplegia (WANG et al, 2008; SALLEH et al, 2011).

Uma técnica eficiente e econômica utilizada para remoção de corantes e pigmentos é a adsorção (KANNAN e SUNDARAM, 2001), sendo o azul de metileno um corante modelo utilizado em testes de adsorção para avaliação de adsorventes (ZHOU et al, 2015).

A adsorção possui como desvantagem seu alto custo que está relacionado ao carvão ativado, adsorvente mais utilizado em sistemas de adsorção devido à sua grande área específica, estrutura porosa, alta capacidade de adsorção (WANG et al, 2008). Uma das formas de solucionar este problema é utilizar adsorventes de baixo custo como será visto a seguir.

2.2 Adsorvente

Adsorventes são materiais usados para a separação de substâncias de um fluido aquoso ou gasoso. É largamente usado na remoção de contaminantes de efluentes líquidos e gasosos. (METCALF e EDDY, 2003; ALLEY, 2007).

No processo de adsorção, a molécula que acumula, ou adsorve, na interface é chamada de adsorvato e o sólido onde ocorre a adsorção é o adsorvente (EDZWALD, 1999). Os adsorventes

mais usados neste processo são: carvão ativado, alumina ativada, resinas sintéticas, resinas carbonáceas, zeolitas (ALLEY, 2007; EDZWALD, 1999).

O carvão ativado, mineral (produzido da hulha) ou vegetal (produzido da madeira, casca de coco), é o adsorvente mais utilizado para sistemas de adsorção, mas possui alto custo (DI BERNARDO, 2002). Sendo assim, intensificou-se nos últimos anos pesquisas por adsorventes de baixo custo para substituir o carvão ativado (RAFATULLAH et al, 2010). Gupta e Suhas (2009) compararam o preço de carvões ativados comerciais com adsorventes de baixo custo e constataram que estes custavam cerca de 0,1 US \$ por kg de produção enquanto os carvões ativados comerciais, valores acima de 1,5 US \$ por kg.

2.2.1 Resíduos Agroindustriais como adsorventes de baixo custo

Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se requerer pouco processamento e for abundante na natureza. Certos resíduos de indústrias e de operações agrícolas como casca de arroz, semente de mamão e casca de jaca, materiais naturais como argila e zeólitas e bioadsorventes como biomassa, fungo e alga são considerados adsorventes de baixo custo (RAFATULLAH et al, 2010).

Segundo Zhou et al (2015), resíduos agrícolas são materiais lignocelulósicos que consistem em três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina (GARCÍA, 2018). Além desses, há também os extrativos. Geralmente, os três principais componentes tem alta massa molecular enquanto os extrativos tem baixa massa molecular e estão presentes em baixa quantidade (DEMIRBAS, 2009).

A celulose é o biopolímero natural renovável mais abundante na Terra sendo grande parte da biomassa lignocelulósica construída por cerca de 17-77 % deste biopolímero (GARCÍA, 2018). A hemicelulose é amplamente solúvel em álcali e mais facilmente hidrolisada devido à sua estrutura desordenada e ramificada (com cadeia lateral curta) bem como sua baixa massa molécula (ZHOU et al, 2015; GARCÍA, 2018). Tanto a hemicelulose quanto a celulose também contém grupos funcionais de oxigênio como hidroxil, éter e carbonil. Esses grupos funcionais desempenham papel importante na adsorção (ZHOU et al, 2015).

A lignina é um polímero de composto aromático que funciona como um material de suporte estrutural em plantas e possui uma complexa estrutura tridimensional. As unidades químicas básicas de fenilpropano da lignina são ligadas através de um conjunto de ligações para formar uma

matriz muito complexa, que consiste em vários grupos funcionais, como hidroxil, metoxil e carbonil (ZHOUL et al, 2015).

Entre as três frações dos materiais lignocelulósicos, a lignina foi identificada como o principal componente responsável pelo processo de adsorção. Devido ao rico teor de carbono da lignina, a biomassa lignocelulósica é uma boa opção para ser usada como precursora na produção de carvão ativado (GARCÍA, 2018).

Os extrativos são substâncias orgânicas com baixo peso molecular e solúvel em solventes neutros. Resinas, gorduras, ceras, ácidos graxos e álcoois, taninos e flavonóides, são considerados extrativos (GARCÍA, 2018; DEMIRBAS, 2009).

Os resíduos agrícolas ou agroindustriais possuem algumas vantagens quando utilizados como matéria - prima para a produção de adsorvente: fonte orgânica renovável, baixo custo, adsorção seletiva de efluente e fácil regeneração (GASPARD e NCIBI, 2014). Zhou *et al* (2015) acrescentam o seu alto teor de carbono, baixo teor de compostos inorgânicos e cinzas, e considerável resistência mecânica. Gaspard e Ncibi (2014) apontam ainda como vantagem, o fato destes resíduos não aumentarem a acumulação de CO₂ na atmosfera e de conter alto teor de matéria lignocelulósica; tornando-os excelentes materiais para a produção de carvão ativado.

Alguns trabalhos utilizam resíduos agroindustriais e avaliam suas capacidades de adsorção de azul de metileno, podendo-se citar: folha de álamo (HAN et al, 2012), folhas de pinheiro (YAGUB et al, 2012), pinha (SEN, 2012); casca de arroz (VALDIVELAN e KUMAR, 2005), resíduo de banana (HAMEED e MAHMOUD, 2008), casca de coco (LOW e LEE, 1990), casca de laranja (HAMEED e MAHMOUD, 2008).

2.2.1.1 Casca de arroz

A casca de arroz é insolúvel em água e sua estrutura granular tem estabilidade química e alta resistência mecânica. Apresenta baixo valor calorífico, na ordem de 3585 kcal kg⁻¹ e alto teor de cinzas (CHUAH et al, 2005).

De acordo com Della et al (2001), Sharma et al (2011), Ahmaruzzaman e Gupta (2011) a casca de arroz é composta em média por celulose (32,24 %), hemicelulose (21,34 %), lignina (21,44 %), extrativos (1,82 %) e cinzas (15,05 %, dos quais cerca de 95 % correspondem a sílica).

A safra brasileira de arroz em 2016 foi de 10,8 milhões de toneladas. Considerando que a casca corresponde a 20 % desse valor (FOLLETO et al, 2005), cerca de 2,16 milhões de toneladas de casca foram geradas no Brasil neste ano (IBGE, 2016). Soltani et al (2015) afirmam que cerca de 100 milhões de toneladas de casca de arroz sejam produzidas por ano no mundo.

Esforços para tentar aproveitar a casca de arroz são dificultados pela sua grande dureza, baixo teor nutritivo, grande resistência à degradação e alto teor de cinzas (DELLA et al, 2001). Chuah et al (2005) afirmam que devido ao alto teor de cinzas, existe condições desfavoráveis para encontrar um método ambientalmente mais adequado de disposição da casca de arroz e no desenvolvimento de produtos para sua utilização e reutilização.

De acordo com o estudo de Walter e Rossato (2010), a casca de arroz gerada no Brasil é destinada principalmente para adubo e como fonte energética. Dados da Associação Brasileira de Cimento Portland, mostram que em 2016, 48 % dos combustíveis de biomassa empregados no coprocessamento em cimenteiras foram de casca de arroz. A casca de arroz que não é reaproveitada ou mesmo as cinzas produzidas pelos processos que a utilizam como fonte energética são destinadas ao aterro (MAYER, 2006). Considerando a atual Política Nacional de Resíduos Sólidos, alternativas ambientalmente mais adequadas de reciclagem e reutilização deste resíduo se fazem necessárias. Uma alternativa seria utilizá-lo como adsorvente.

2.2.1.2 Produção de carvão ativado a partir de resíduo agroindustrial

A síntese de carvão ativado a partir de resíduo agroindustrial pode ser realizada por dois processos tradicionais bem conhecidos: ativação físico-química envolvendo uma carbonização (ou pirólise) seguida de ativação por um gás oxidante; e ativação química envolvendo um único passo de pirólise na presença de um agente químico (GASPARD e NCIBI, 2014)). A pirólise consiste num processo térmico em atmosfera inerte para converter a matéria-prima lignocelulósica em um produto sólido chamado de *char*, *biochar* ou *biocarvão* já que é feito a partir de biomassa, um subproduto líquido chamado de *tar* ou *bio-óleo* e um gasoso chamado de *syngas* (ZHOUL et al, 2015). A ativação tem como objetivo melhorar a porosidade do *char* e desobstruir os poros entupidos pelo coque formado durante a pirólise (ZHOUL et al, 2015). A pirólise e os processos de ativação serão detalhados a seguir.

2.2.1.2.1 Pirólise

A pirólise da matéria lignocelulósica pode ser descrita como a decomposição térmica direta da matriz orgânica em ambientes com ausência de oxigênio (YAMAN, 2004). Neves et al (2011) descrevem detalhadamente o processo de pirólise de biomassa. Segundo os autores, após a partícula úmida de combustível sólido ser introduzida em um ambiente inerte sujeito a aquecimento contínuo, o calor transportado do gás circundante para a partícula de combustível causa volatilização e decomposição térmica de seus componentes, gerando grande número de produtos derivados. Durante o aquecimento transiente da partícula, a temperatura aumenta localmente, levando primeiro à evaporação da umidade (estágio de secagem) e, em seguida, à liberação progressiva de voláteis pirolíticos (fase de pirólise primária). Os voláteis primários são produzidos a partir da cisão térmica de ligações químicas em constituintes individuais da biomassa, que são celulose, hemicelulose, lignina e extrativos e compreendem espécies de gases permanentes, por exemplo, CO₂, CO, CH₄ e espécies condensáveis como a água e compostos orgânicos (*tar*). Geralmente, o estágio de pirólise primária se completa em temperaturas menores a 500°C, produzindo um sólido não volátil rico em carbono que é chamado de *char* ou *biocarvão* que contém uma parte significativa de matéria mineral oriunda da biomassa original.

No caso da conversão da partícula de biomassa em temperaturas mais altas, alguns dos voláteis primários liberados no interior da partícula podem ainda participar de uma variedade de reações secundárias, para formar também *tar* ou *bio-óleo* (*líquido orgânico condensado*), água e gases permanentes, além da possibilidade de formação de um *char* secundário (NEVES et al, 2011). Reações paralelas e em série podem ocorrer de forma heterogênea ou homogênea, como por exemplo craqueamento, reforma, desidratação, reações de condensação, polimerização, oxidação e gaseificação (MOHAN et al, 2006; DI BLASI, 2008).

Em suma, a pirólise de biomassa gera voláteis e resíduo sólido carbonoso. A composição dos voláteis gerados, incluindo pirólise primária e secundária, é formada principalmente por voláteis não-condensáveis: H₂O, CO₂, CO, H₂, CH₄, outros hidrocarbonetos leves (C_xH_y) e voláteis condensáveis: água e compostos orgânicos “bio-óleo” (líquido à temperatura ambiente) (NEVES et al, 2011). A fração líquida é uma mistura complexa de água e produtos químicos orgânicos. Para matérias-primas de biomassa altamente celulósicas, a fração líquida pode conter ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, derivados heterocíclicos e compostos fenólicos (KLASS, 1998). Os

líquidos de pirólise são misturas complexas de compostos alifáticos e aromáticos oxigenados (MEIER, 1999). Yaman (2004) afirma que os bio-óleos podem conter resinas naturais, carboidratos intermediários, fenóis, aromáticos, aldeídos, seus produtos de condensação e outros derivados. O produto sólido, biocarvão, constitui-se em resíduo carbonoso, material inorgânico e constituintes da biomassa não-convertidos.

Quanto à aplicação dos produtos de pirólise, o biocarvão geralmente possui estrutura porosa e área específica apropriadas para seu uso como adsorvente. Por outro lado, o bio-óleo contém muitos compostos químicos que podem ser usados para síntese de produtos da química fina, adesivos e fertilizantes (MEIER, 1999; YAMAN, 2004).

Fatores como tempo e temperatura de pirólise interferem no tipo e composição dos seus produtos. A pirólise rápida, ou seja, pirólise de tempo de residência curto da fase gasosa ($< 1s$) em temperaturas moderadas, tem sido utilizada para obtenção de bio-óleo com rendimento acima de 75 % em massa (YAMAN, 2004; NEVES et al, 2011; WANG et al, 2017), já a pirólise lenta para a obtenção de biocarvão (YAMAN, 2004). Em relação à temperatura, dependendo da temperatura de pirólise, a fração do biocarvão pode conter cinzas de materiais inorgânicos em graus variáveis e resíduos sólidos e carbonosos orgânicos produzidos a partir da decomposição térmica dos componentes orgânicos da biomassa (YAMAN, 2004).

2.2.1.2.2 Ativação físico-química

Na ativação físico-química, o precursor é convertido à carvão ativado por carbonização (ou pirólise) do material lignocelulósico seguido de ativação com um gás oxidante, como ar, dióxido de carbono, vapor d'água ou suas misturas a uma faixa de temperatura de 700-1100 °C (DIAS et al, 2007; GASPARD e NCIBI, 2014; ZHOUL et al, 2015).

Durante a carbonização, o material precursor é convertido em uma massa de carbono fixa que possui uma estrutura de poros rudimentar. O comportamento térmico do precursor e o rendimento de carbono estão relacionados à composição da matéria-prima, uma vez que a carbonização remove elementos não carbonosos, que são volatilizados a baixa temperatura (GASPARD e NCIBI, 2014). Na ativação, os gases oxidantes abrem e desenvolvem a porosidade do material carbonizado (DIAS *et al*, 2007).

Kannan e Sundaram (2001) utilizaram a ativação físico-química na produção de carvão ativado a partir de casca de arroz para adsorver azul de metileno. A casca de arroz foi carbonizada a 300 °C e posteriormente digerida com vapor d'água a 700 °C.

2.2.1.2.3 Ativação química

Segundo Gaspard e Ncibi (2014), na ativação química, o material carbonáceo é geralmente impregnado com substâncias químicas, tais como KOH, NaOH, H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, HCl, MgCl₂, HNO₃ ou CaCl₂ seguido por aquecimento de 450-900 °C sob atmosfera de N₂, dependendo do impregnante utilizado.

O agente químico que é introduzido no precursor produz mudanças físicas e químicas que modificam o processo de degradação térmica influenciando o início da decomposição pirolítica dos materiais, suprimindo a formação de alcatrão e reduzindo a temperatura de pirólise. Neste caso, a temperatura do processo não precisa ser alta (GASPARD e NCIBI, 2014).

Durante a impregnação, há um enfraquecimento da estrutura precursora, reações de hidrólise com perda de matéria volátil, aumento da elasticidade e inchaço da partícula (GASPARD E NCIBI, 2014).

A quantidade de agente químico incorporada no precursor e a duração da impregnação governam a porosidade do carbono. Por esta razão, este método de ativação é considerado muito flexível para a preparação de carvões ativados com diferentes distribuições de tamanho de poro (GASPARD e NCIBI, 2014).

O uso de uma faixa de temperatura mais baixa, em comparação à ativação físico-química, é compensado pela interação entre os agentes químicos e a matriz de carbono. As principais vantagens da ativação química em relação à físico-química são: maior rendimento, menor temperatura de ativação (menos energia custos), menos tempo de ativação e, geralmente, maior desenvolvimento de porosidade. Entre as desvantagens estão o custo dos agentes ativadores e a necessidade de realizar uma etapa de lavagem adicional para remover o agente químico (DIAS et al, 2007).

Lin et al (2013) utilizaram a ativação química na produção de carvão ativado a partir de casca de arroz para adsorver azul de metileno. A casca de arroz foi carbonizada a temperatura de 700 °C a uma taxa de 5°C/min, mantida nesta temperatura por 1,5 h, resfriada e impregnada com

NaOH 2M a uma razão char/NaOH de 1/4 (p/v). Posteriormente, foi aquecida a 600, 700, 800 e 850 °C com a mesma taxa de aquecimento. Em seguida, neutralizada com ácido sulfúrico 0,1 M e água deionizada para uso no ensaio de adsorção.

2.3 Adsorção

2.3.1 Fundamentos

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a acumulação de material na interface entre duas fases: uma gasosa e uma sólida ou uma fase líquida e outra sólida (ALLEY, 2007; EDZWALD, 1999). A molécula que acumula, ou adsorve, na interface é chamada de adsorvato e o sólido onde ocorre a adsorção é o adsorvente (EDZWALD, 1999).

A adsorção é um sistema termodinâmico em que os vários componentes estão tendendo ao equilíbrio que ocorre tanto em estado estacionário quanto em regime permanente. A principal força que conduz a interação entre o adsorvato e o adsorvente é a atração e repulsão eletrostática entre suas moléculas. Essas forças podem ser tanto físicas quanto químicas determinando os tipos de adsorção que podem ocorrer: fisissorção ou adsorção física e quimissorção ou adsorção química (ALLEY, 2007, FREEMAN, 1998).

Adsorção física ou fisissorção: Resulta das forças intermoleculares que interagem entre adsorvato e adsorvente, chamadas de forças de Van der Waals, que são forças de atração e repulsão fracas quando comparadas às forças dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio (ALLEY, 2007; FREEMAN, 1998). Essas forças são responsáveis por tornar as moléculas fisicamente presas ao carvão, sem que haja uma reação química, isto é, não há formação ou quebra de ligações. Isto se deve ao fato das forças intermoleculares de atração das moléculas da fase fluida e da superfície sólida serem maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física é um processo reversível, visto que as interações de Van der Waals são fracas. É um processo exotérmico, porém a energia liberada é baixa, uma vez que a adsorção física não envolve o compartilhamento de elétrons, gerando baixa energia de adsorção (o calor de adsorção para a reação está na ordem de 5 a 40 KJ/mol de adsorvato). Além disso, não é um processo específico e, por esta razão, as moléculas do fluido podem ainda ser adsorvidas sobre as moléculas que já estão sobre o sólido gerando as multicamadas (RUTHVEN, 1984).

Adsorção química ou Quimissorção: De forma análoga à adsorção física, é resultante de forças eletrostáticas e possui mecanismos de adsorção química similares aos da adsorção física, entretanto mais fortes, aproximando-se das energias de adsorção de ligações químicas. A adsorção química é produzida pela transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente. Pode ser um processo irreversível e possui alta energia de adsorção (ALLEY, 2007, FREEMAN, 1998). O calor de adsorção é da ordem de 80 a 800 KJ/mol. Além de alterar quimicamente a superfície do sólido adsorvente, a adsorção química é específica, restrita a uma única camada adsorvida, ocorrendo em locais de grupos funcionais específicos.

A Tabela 3 apresenta um resumo das principais características da adsorção física e química.

Tabela 3: Características da adsorção física e química do carvão ativado.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
Baixo calor de adsorção (* $\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação (* $\Delta H^{\circ}_{ads} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$)
Fenômeno com baixo grau de especificidade	Fenômeno específico e seletivo, dependente da reatividade do par adsorvente-adsorvato
Mono ou multicamadas	Ocorre somente a formação de monocamadas
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	As moléculas adsorvidas podem sofrer dissociação
Ocorre somente em baixas temperaturas	Ocorre também em altas temperaturas
Reversível e rápida	Pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Adsorvente quase não é afetado, podendo até ser totalmente recuperado após a dessorção	Adsorvente altamente modificado na superfície, perdendo sua identidade original

Fonte: RUTHVEN (1984) e ROUQUEROL et al. (1999)

* ΔH°_{ads} - variação da entalpia de adsorção padrão

Fatores que afetam a capacidade de adsorção

De acordo com Alley (2007), a capacidade de adsorção de um dado adsorvente é proporcional a área disponível. Entretanto, fatores como polaridade, carga, massa molecular, temperatura, área específica e porosidade também podem afetar o processo de adsorção.

Polaridade: Para o carvão ativado, produtos químicos não polares são preferencialmente adsorvidos porque o carvão ativado é apolar (ALLEY, 2007). De forma contrária, produtos

químicos polares solubilizam bem em meios polares, como a água, impedindo a atração para a superfície do adsorvente consequentemente diminuindo a adsorção (FOUST, 1980).

Carga: A adsorção de substâncias químicas ionizadas vai depender do pH e do potencial zeta do adsorvente.

Massa molecular: Moléculas grandes são melhor adsorvidas por forças eletrostáticas, a menos que o tamanho da molécula seja maior que o diâmetro dos microporos do adsorvente (ALLEY, 2007). Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente a adsorção é maior (METCALF & EDDY, 2003).

Temperatura: A temperatura de um sistema é um fator especialmente importante na adsorção de compostos orgânicos voláteis sendo inversamente proporcional à capacidade de adsorção, ou seja, o seu aumento diminui a capacidade de adsorção. Este princípio é baseado na energia livre de Gibbs que mede a mudança espontânea de um sistema. A mudança da energia livre de Gibbs de um sistema (ΔG) à temperatura e pressão constantes representa a adsorvidade de um composto. Quando ΔG é <0 , o sistema reage espontaneamente e a adsorção ocorre. Um composto que não adsorve a uma dada temperatura ($\Delta G > 0$) pode adsorver a baixa temperatura (se $\Delta G < 0$), entretanto isso modifica a taxa de reação cinética que diminui com o decréscimo de temperatura (ALLEY, 2007).

Área específica e porosidade: A área específica é um dos fatores mais importantes na seleção de um material adsorvente e está diretamente ligada com a porosidade, visto que a maior parte da área específica de uma partícula adsorvente é fornecida pela sua estrutura porosa (ALLEY, 2007).

A estrutura porosa de um sólido pode ser dos mais diferentes tipos. Sendo assim, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definiu uma classificação baseada na largura média dos poros. De acordo com essa classificação, os poros podem ser divididos em micro, meso e macroporos, conforme pode ser visto na Figura 1. Os microporos são poros que possuem diâmetro menor que 2 nm, mesoporos os que tem entre 2 e 50 nm, já os macroporos possuem acima de 50 nm (GREGG e SING, 1982).

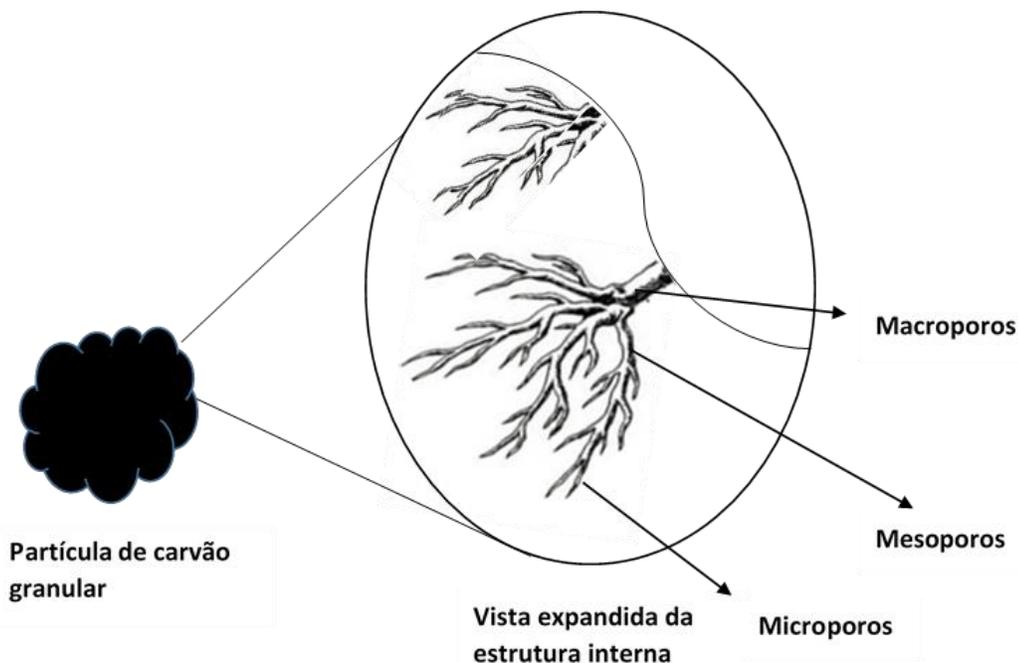


Figura 1: Estrutura interna de uma partícula de carvão ativado.
 Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003).

A distribuição do tamanho de poro influencia diretamente na capacidade de adsorção. Adsorventes que possuam diferentes distribuições de poros apresentarão diferentes eficiências de adsorção. A seguir é apresentada Tabela 4 que relaciona tamanho de poro do adsorvente com a adsorção (MACHADO, 2006 apud GREGG,1982).

Tabela 4: Porosidade e adsorção.

Tamanho de poro	Função
Microporos	São responsáveis por boa parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas.
Mesoporos	Favorecem a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes.
Macroporos	Não tem muita importância para a adsorção servindo mais como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: Adaptado (MACHADO, 2016 apud GREGG,1982).

Os poros ainda podem ser classificados em poro aberto ou fechado. Poro aberto refere-se à cavidades em materiais sólidos que se comunicam com a superfície externa. Dependendo deste tipo de comunicação, o poro aberto pode ser blindado em formato de bolha (Fig. 2B), um poro de

transporte (Fig. 2T), poro interligado (Fig. 2I) ou apenas uma rugosidade com o exterior (Fig. 2R). Poros de transporte e interligado são poros que permitem o fluxo de fluido sendo que no primeiro, o fluxo atravessa a partícula, e no segundo atravessa mas há comunicação entre poros. Poro fechado (Fig. 2C) ocorre quando não há comunicação com a superfície externa, ou seja, uma cavidade isolada (GREGG & SING, 1982).

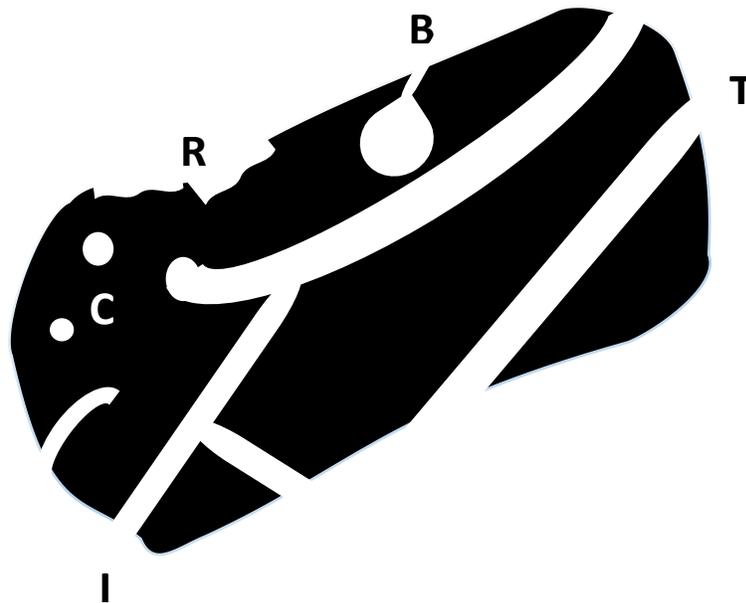


Figura 2: Diferentes tipos de poros do carvão ativado: poro fechado (C), poro blindado (B), poro de transporte (T), poro interligado (I) e rugosidade (R).
Fonte: Adaptado de Rouquerol et al, 1999.

A área específica pode ser determinada experimentalmente pelo método BET. Este método baseia-se na adsorção em multicamadas e consiste em medir a isoterma de adsorção, utilizando a equação isotérmica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), para determinar a quantidade de N_2 necessária para formar uma monocamada completa de moléculas de N_2 na superfície do carbono. A multiplicação da área específica ocupada por molécula de N_2 pelo número de moléculas na monocamada gera a área específica BET. Entretanto, é importante ressaltar que nem toda a área específica BET é acessível a adsorvatos aquosos; em decorrência do N_2 ser uma molécula pequena e poder entrar em poros que não estejam disponíveis para adsorvatos maiores (EDZWALD, 1999).

As distribuições de tamanho de poro em carvão ativado são calculadas usando dados de adsorção de gás para microporos e mesoporos. Para macroporos são usados dados de porosimetria de mercúrio (EDZWALD, 1999).

Há índices que identificam a presença de micro, meso e macroporos em um adsorvente, como o índice de número de iodo, de azul de metileno e de melão. O número de iodo, índice padronizado pela ASTM (D 1510-05), representa a capacidade de adsorção do carvão ativado para substâncias com baixa massa molar que está associada à quantidade de microporos. O índice de azul de metileno é utilizado para a caracterização de mesoporos, enquanto o índice de melão está relacionado à capacidade do carvão adsorver compostos de massa molar mais elevada, ou seja, macroporos (BESTANI, 2008).

Além desses, outros fatores operacionais também interferem na capacidade de adsorção e devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1980).

2.3.2 Equilíbrio

2.3.2.1 Isotermas de adsorção

A adsorção de um composto em qualquer adsorvente pode ser descrita matematicamente por uma isoterma de adsorção (ALLEY, 2007). De acordo com Dabrowski (2001), as isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto que é adsorvida no adsorvente e a pressão ou concentração de adsorvato que ainda existe no seio da solução.

Em outras palavras, a isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_e), sob temperatura constante (SNOEYINK, 1990). Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa por volume de solução, ou fração mássica (ppm) e a concentração de adsorvato no sólido é expressa como adsorvato (mg) por unidade de massa de adsorvente (g) (VIANA, 2013).

Geralmente, a isoterma de adsorção é determinada em testes em batelada para um único composto, mas também pode ser determinada para misturas de compostos usando como parâmetros de medida de concentração: carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD),

demanda química de oxigênio (DQO), halogênios orgânicos dissolvidos (HOD), absorvância em UV. A mistura é tratada como um único composto na equação da isoterma (SNOEYINK,1990).

A isoterma experimental é essencial na análise e projeto de sistemas de adsorção, visto que, por meio dela, é possível quantificar a capacidade de adsorção e conseqüentemente definir o adsorvente e a dosagem mais adequados para a adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

As isotermas podem ser classificadas pela sua forma gráfica que relaciona a concentração do adsorvato e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura, no equilíbrio. Elas podem ser classificadas em: irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não-favorável (WEBER e CHAKRAVORTI, 1974).

O método experimental consiste em colocar massas diferentes do adsorvente em contato com uma certa concentração do adsorvato (componente a ser adsorvido) até atingir o equilíbrio. Após separação da fase líquida da sólida pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução, e a quantidade de material adsorvida no equilíbrio utilizando a equação 1, obtendo-se assim as isotermas (VIANA, 2013; ASTM, 2003). Os tipos de isotermas em relação a sua forma gráfica são apresentados na (Fig 3).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

onde q_e = Concentração na fase adsorvente após o equilíbrio, adsorvato mg / g adsorvente

C_0 = Concentração inicial de adsorvato, mg / L;

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato após a adsorção, mg / L;

V = Volume de líquido no reator, L;

m = Massa de adsorvente, g

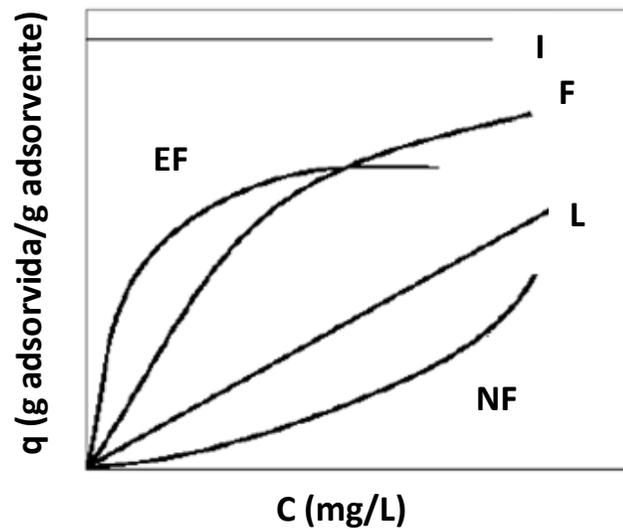


Figura 3: Classificação das isothermas quanto à forma gráfica no equilíbrio, onde I – irreversível, F-favorável, EF-extremamente favorável, L-linear e NF-não favorável.

Fonte: Adaptado de Weber e Chakravorti (1974).

As isothermas côncavas não são favoráveis, pois pequenas quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvato em solução. Por outro lado com as isothermas convexas ocorre exatamente o oposto sendo idealmente desejadas para adsorção (CUSSLER, 2009).

A isoterma linear representa uma relação direta da massa do adsorvato retida no adsorvente (W) e a concentração (c) deste na solução, representando que quanto maior for a concentração do adsorvato, maior será a quantidade adsorvida (WEBER e CHAKRAVORTI, 1974).

Segundo Stachiw (2005), as isothermas do tipo irreversível indicam a formação de uma ligação estável entre adsorvente-adsorvato, mesmo a baixas concentrações de adsorvato em solução, impedindo a adsorção posterior ou a dessorção do adsorvato.

Baseado em diferentes métodos de interação entre o adsorvente e o adsorvato, vários modelos para isothermas foram desenvolvidos, como: Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips, entre outros. Para adsorção de azul de metileno por resíduos de origem agrícola, os modelos mais utilizados são Langmuir e Freundlich, conforme pode ser visto na Tabela 5, e serão descritos a seguir.

Tabela 5: Modelos de isotermas utilizados para adsorção de azul de metileno para vários adsorventes de origem agrícola.

Adsorvente	Modelo de Isoterma	Referência
Folha de álamo	Langmuir	Han et al (2012)
Quitosana	Freundlich	Chang and Juang (2004)
Folhas de pinheiro	Langmuir e Freundlich	Yagub et al (2012)
Pinha	Langmuir	Sen (2012)
Pinha <i>in natura</i> e tratada	Langmuir e Freundlich	Yagub et al (2013)
Bambú	Langmuir e Freundlich	Hameed et al (2007)
Casca de arroz <i>in natura</i>	Langmuir e Freundlich	Valdivelan e Kumar, (2009)

2.3.2.1.1 Modelo de Langmuir

Langmuir, em 1915, desenvolveu uma equação que trata a interação entre adsorvente e adsorvato como uma reação química linear, reversível e em monocamada (ALLEY, 2007). Como premissas do seu modelo estão as seguintes considerações (METCALF e EDDY, 2003):

- as moléculas adsorvidas se aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.
- em cada sítio é possível acomodar apenas uma molécula adsorvida.
- a energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies adsorvidas nos sítios vizinhos

O modelo de adsorção de Langmuir pode ser definido como (eq.2):

$$\frac{x}{m} = q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

Onde

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato, mg / L

x/m = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente após o equilíbrio, mg adsorvato/g adsorvente

b = constante de equilíbrio ou constante de Langmuir (L / mg) ou (L / mol) relacionada com a afinidade de sítios de ligação, intensidade da adsorção. Altos valores de b indicam forte interação do adsorvato com adsorvente (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2006).

a = representa a capacidade de adsorção limite do adsorvente quando sua superfície é totalmente coberta com moléculas de adsorvato .

As constantes empíricas a e b podem ser determinadas plotando-se $C_e/(x/m)$ e C_e a partir da seguinte equação linearizada da equação 2 (BULUT e AINDIN, 2006).

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad (3)$$

2.3.2.1.2 Modelo Freundlich

A isoterma de Freundlich é a mais comumente usada para descrever as características de adsorção do carvão ativado em tratamento de água e efluentes (METCALF, 2003).

A equação de Freundlich (eq 4) foi desenvolvida em 1912 e consiste num modelo logarítmico derivado empiricamente que considera os efeitos de vários níveis de energia de adsorção (METCALF, 2003; ALLEY, 2007). O modelo assume que o número de sítios associado a uma energia livre específica de adsorção diminui exponencialmente à medida que o nível de energia livre aumenta (ALLEY, 2007).

$$\frac{x}{m} = q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde

x/m = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente após o equilíbrio, mg adsorvato/g adsorvente

K_f = fator de capacidade de Freundlich, (mg adsorvato/g adsorvente) X (L/mg adsorvato)^{1/n}. Esta constante mostra a capacidade de adsorção de um adsorvente bem como a força da relação entre adsorvente e adsorvato (BULUT e AYDIN, 2006). Altos valores de K_f indicam fácil adsorção do adsorvato (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2006).

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato, mg / L

$1/n$ = parâmetro de intensidade de Freundlich

As constantes na isoterma de Freundlich podem ser determinadas plotando $\log (x / m)$ versus $\log C_e$ fazendo uso da forma linearizada da Eq. (4):

$$\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e \quad (5)$$

Quando $1/n$ é zero a isoterma é irreversível; favorável quando $1/n$ está entre 0 e 1; não favorável quando $1/n$ é maior que 1, já para adsorvatos que não adsorvem $1/n$ tende ao infinito (ALLEY, 2007). Valores de $1/n$ abaixo de 1 podem ser representados somente pela isoterma de

Freundlich, já acima de 1 mostram adsorção cooperativa (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2006). O fator n também informa o caráter heterogêneo da superfície do adsorvente. Assim, quanto mais próximo $1/n$ estiver de zero mais heterogênea é a superfície do adsorvente (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2006).

De acordo com Bulut e Aydin (2006), as características essenciais da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um fator de separação contante e adimensional (R_L), que é definido pela equação:

$$R_L = \frac{1}{(1+bc_i)} \quad (6)$$

Dependendo do valor desta constante a isoterma pode ser interpretada como:

$R_L > 1,0$ Não favorável

$R_L = 1,0$ Linear

$1 > R_L > 0$ Favorável

$R_L = 0$ Irreversível

2.3.3 Cinética

De acordo com Metcalf (2003) e Plazinski (2009), o processo de adsorção ocorre em quatro etapas definidas (Figura 4):

- (a) transporte do adsorvato do seio da solução até a interface com o filme estagnado que circunda as partículas de adsorvente;
- (b) difusão do adsorvato através desse filme estagnado (difusão externa);
- (c) difusão do adsorvato no líquido intersticial do adsorvente e superficialmente ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
- (d) adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

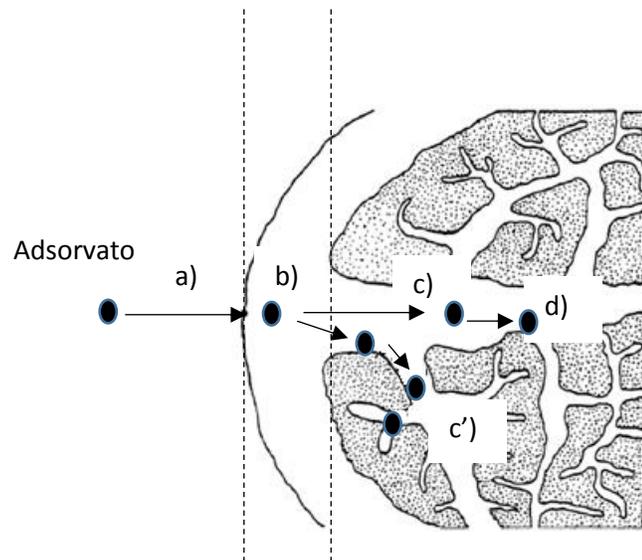


Figura 4: Processo de adsorção em adsorvente poroso: (c) difusão no líquido intersticial; (c') difusão superficial ao longo do poro.

Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1987).

Gómez et al (2007) afirmam que a dinâmica de um processo de adsorção pode ser estudada através de sua cinética, a qual descreve a taxa de adsorvato que é removido do sistema pelo adsorvente. Determinar esta taxa de remoção é um fator crucial para o projeto de qualquer sistema que empregue a técnica de adsorção, visto que o tempo de residência do adsorvato e as dimensões do reator são controlados pela cinética do sistema (HO, 2006; PLAZINSKI et al, 2009).

De acordo com Aziz (2004), a termodinâmica fornece informações sobre o estado final de um sistema, mas a cinética envolve mudanças nas propriedades químicas com o tempo, podendo inferir as taxas de mudanças.

Para investigar os mecanismos de adsorção, alguns modelos cinéticos foram propostos (RUSSO et al, 2015; Ho 2006):

a) modelos reacionais, baseados em taxas de reações químicas, consideram que a adsorção pode ser expressa como uma reação química;

b) modelos difusionais, baseados nos processos de transferência de massa, onde os caminhos difusionais do adsorvato são levados em consideração;

2.3.3.1 Modelos Reacionais

Os modelos reacionais que serão apresentados neste trabalho são: modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem

2.3.3.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Segundo Plazinski (2009), este modelo foi desenvolvido por Lagergren no final do século 19. Lagergren apresentou uma equação de taxa empírica para a adsorção de ácidos oxálico e malônico no carvão vegetal. Esta equação, denominada de equação de pseudoprimeira ordem ou equação de Lagergren, é a mais antiga equação taxa de adsorção em sistemas de fase líquida e a mais utilizada até o momento.

A equação de pseudoprimeira ordem para adsorção de solutos a partir de uma solução é:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (7)$$

Integrando a Eq (7) para as condições limites de $t=0$ a $t=t$ e $q=0$ a $q = q$ tem-se:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t$$

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

Onde q e q_e são as quantidades em massa adsorvida por grama de adsorvente no tempo e no equilíbrio (mg/g), respectivamente, e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) (AZIZIN, 2004; PLAZINSKI, 2009).

2.3.3.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

Este modelo foi proposto por Blanchard et al (1984) para descrever a cinética de remoção de metal pesado por zeólitas naturais e considera que o processo de adsorção/dessorção (visto como um tipo de reação química) controla toda a cinética de adsorção (PLANZINSKI, 2009). A equação da taxa de adsorção, denominada equação de pseudossegunda ordem, é apresentada abaixo:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (9)$$

Integrando a Eq (9) para as condições limites de $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q$, tem-se a eq (10)

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (10)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de pseudossegunda ordem de adsorção (g/mg min)

A Eq (10), pode ser linearizada de forma a obter a seguinte equação:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{eq(11)}$$

2.3.3.2 Modelo Difusional

2.3.3.2.1 Modelo de Difusão Intrapartícula

Conforme mencionado anteriormente, a difusão intrapartícula corresponde a difusão do adsorvato no interior das partículas do adsorvente sendo o modelo de Weber e Morris o mais utilizado para descrevê-la (HO et al, 2000). A equação que representa este modelo é apresentada pela equação (12) (VADIVELAN e KUMAR, 2005):

$$q = K_i t^{0,5} \quad (12)$$

Onde K_i (mg/g min^{0,5}) é a constante da taxa de difusão intrapartícula e pode ser obtida a partir do plot de q (mg/g) versus $t^{0,5}$ (min^{0,5}).

Caso a relação entre q versus $t^{0,5}$ seja linear e passe pela origem, a difusão intrapartícula é a etapa limitante sendo o único mecanismo que controla a cinética de adsorção (HO, 2003; HAMEED e AHMAD, 2009). Caso contrário, a cinética de adsorção pode ser controlada pela difusão externa e difusão intrapartícula, simultaneamente.

Gulnaz *et al* (2005) acrescentam ainda que no caso de dois ou mais fenômenos de transferência de massa ocorrerem simultaneamente, o gráfico q versus $t^{0,5}$ pode apresentar multilinearidade. A primeira porção da curva corresponderia à fase de difusão externa e apresentaria a maior inclinação; a segunda estaria relacionada à difusão intrapartícula; e a terceira

indicaria a condição final de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula atenua-se devido à baixa concentração do adsorvato em solução.

2.3.4 Parâmetros Termodinâmicos

Além das informações obtidas através do estudo do equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos fornecem informações essenciais para o entendimento do processo de adsorção que poderão ser úteis tanto para o projeto do reator quanto para otimização deste processo (RAMESH et al, 2005). Segundo Anastopoulos e Kyzas (2014), estes parâmetros são utilizados para prever a espontaneidade do processo de adsorção por meio da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0); a exotermicidade e endotermicidade do processo de adsorção através da variação de entalpia padrão (ΔH^0); o grau de desordem do sistema após a adsorção por meio da variação da entropia de adsorção padrão (ΔS^0).

De acordo com Zeng et al (2014), a energia livre de adsorção (ΔG^0) pode ser relacionada com a constante de equilíbrio K_c (L / mol) pela seguinte equação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (13)$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314 J /mol K), T é a temperatura absoluta e k_c é a constante de equilíbrio, que representa a razão entre a concentração do soluto que foi adsorvido e a concentração do soluto remanescente em solução . Essa relação pode ser calculada de acordo com a Equação (14):

$$k_c = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (14)$$

Valores negativos para ΔG^0 indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável. Quanto mais negativo esse valor, maior a afinidade do adsorvente pelo adsorvato (FUJIWARA et al, 2007).

As variações de entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) podem ser estimadas pela seguinte equação:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (15)$$

Assim, um gráfico de $\ln Kc$ vs. $1/T$ forma uma reta onde os valores ΔH^0 e ΔS^0 são obtidos a partir da inclinação e interceptação desta reta com a ordenada, respectivamente.

Valores de ΔH^0 positivos indicam que o processo de adsorção é endotérmico, ocorrendo absorção de energia; já valores negativos para esse parâmetro caracterizam um processo exotérmico, com liberação de energia (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2014; RAMESH et al, 2005; FUJIWARA et al, 2007). Além disso, o valor de ΔH^0 pode indicar o tipo de adsorção do processo: física ou química. Sendo assim, valores de energia baixos menores que 40 kJ mol^{-1} indicam adsorção física, enquanto que energias mais altas, maiores que 80 kJ mol^{-1} apontam para adsorção química (CASTELLAN, 1986).

Para o parâmetro termodinâmico ΔS^0 , valores acima de zero representam aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção, enquanto que valores negativos sugerem redução da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido às interações existentes entre adsorvente e adsorvato (FUJIWARA et al, 2007).

2.4 Destino final

Após adsorção, um resíduo sólido é gerado, consistindo no adsorvente saturado com o adsorvato. Considerando a logística reversa instituída pela Política Nacional de Resíduo Sólido, faz-se necessário estudar um destino final ambientalmente mais adequado que o aterro sanitário. Sendo assim, uma solução seria utilizá-lo na indústria cimenteira por meio da combustão deste resíduo, gerando calor que poderia ser reaproveitado na própria indústria, e utilizando as cinzas geradas na combustão como pozolanas na composição do cimento.

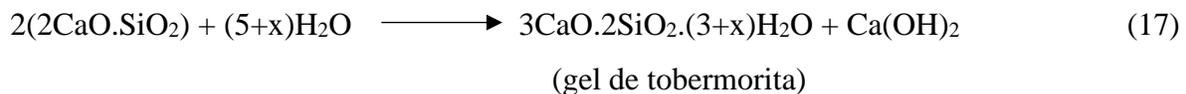
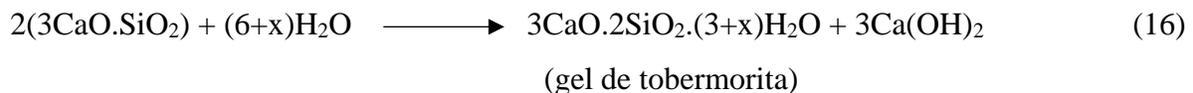
De acordo com ASTM (2007), Santos (1992) e Massazza (1998), pozolana é um material silicoso ou silico-aluminoso que por si só não apresenta poder aglomerante hidráulico, mas que em forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, em temperaturas próximas a ambiente, formando compostos com poder aglomerante.

O uso de pozolanas como alternativas para o cimento Portland comum tem sido praticado nas últimas décadas tanto para redução de custos, desempenho e aprimoramento da durabilidade quanto por razões ambientais (Nair et al, 2008; Lemos et al 2017a,2017b).

As pozolanas, naturais ou artificiais são materiais que quando misturados com argamassas e concretos podem produzir um material de menor custo e com características tecnológicas superiores aos desses produtos sem adição, devido principalmente aos compostos aglomerantes que formam, quando reagem com hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento (CUNHA, 2012).

O cimento Portland é formado por clínquer e adições (gesso, escória de alto forno, material pozolânico, filler calcário). A variação nestes constituintes determinam os diversos tipos de cimento. O clínquer é composto de silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), ferro aluminato de cálcio ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Na hidratação do cimento, os silicatos formam gel de tobermorita (C-S-H) conforme eqs 16 e 17 (ABCP, 2016; MACPHEE e LACHOWSKI, 1998; LAWRENCE, 1998).



Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) formados conferem aumento de resistência mecânica final da pasta. Quando um material pozolânico é substituído parcialmente ao cimento, este consome hidróxido de cálcio deslocando a reação no sentido da formação dos C-S-Hs e portanto aumentando a resistência e as propriedades cimentícias (PACESWKA et al, 2002; LEMOS et al, 2017b; PINTO et al, 2007; CUNHA, 2012).

O consumo de hidróxido de cálcio formado pode ser avaliado através da termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG), pela perda de massa correspondente a desidroxilação do hidróxido de cálcio residual, ou ainda, por análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) pelo menor efeito endotérmico de sua desidroxilação quando comparados à amostra sem substituição (Lemos *et al*, 2017b; PINTO et al, 2007; CUNHA, 2012).

Segundo Chandrasekhar *et al* (2006), a sílica amorfa presente na cinza de casca de arroz reage com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar o gel C-S-H na presença de água a uma temperatura em torno de 30 °C. Quando este produto é aquecido, perde a água, mas mantém uma forma amorfa até 750 °C.

O tamanho ultra-fino torna-o excelente filler que entra nos micro vácuos, dando alta resistência ao concreto.

O estudo realizado por Saraswathy e Song (2007) revelou que a substituição de até 30 % de cinzas da casca de arroz em concreto reduziu a penetração de cloreto e a permeabilidade além de melhorar as propriedades de resistência à compressão e corrosão. Os autores constataram ainda que a adição das cinzas ao cimento Portland não apenas melhora a resistência do concreto, mas também forma gel de silicato de cálcio hidratado (CSH) ao redor das partículas do cimento que é altamente denso e menos poroso podendo aumentar a resistência contra rachaduras.

CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos

Para um melhor entendimento da rota proposta pela presente tese é apresentado o diagrama de blocos das suas principais etapas (Figura 5) e das metodologias desenvolvidas em cada uma destas etapas (Figura 6).

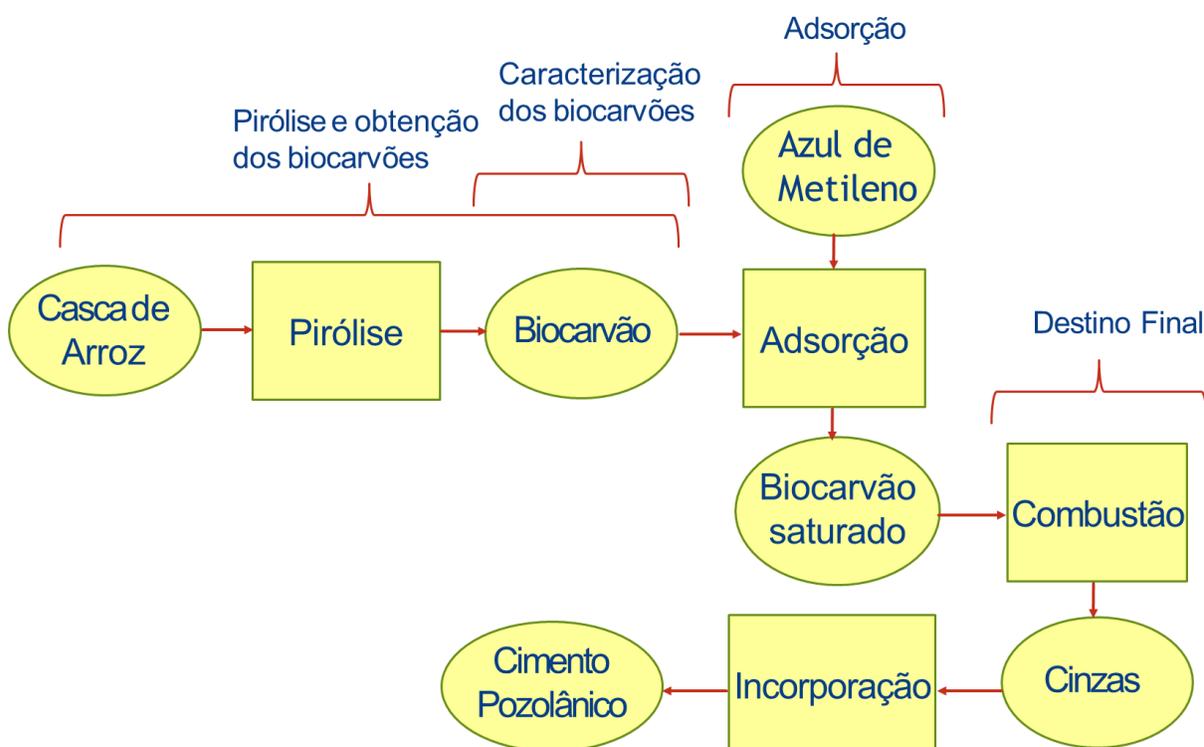


Figura 5: Diagrama de blocos da rota proposta pela presente tese.

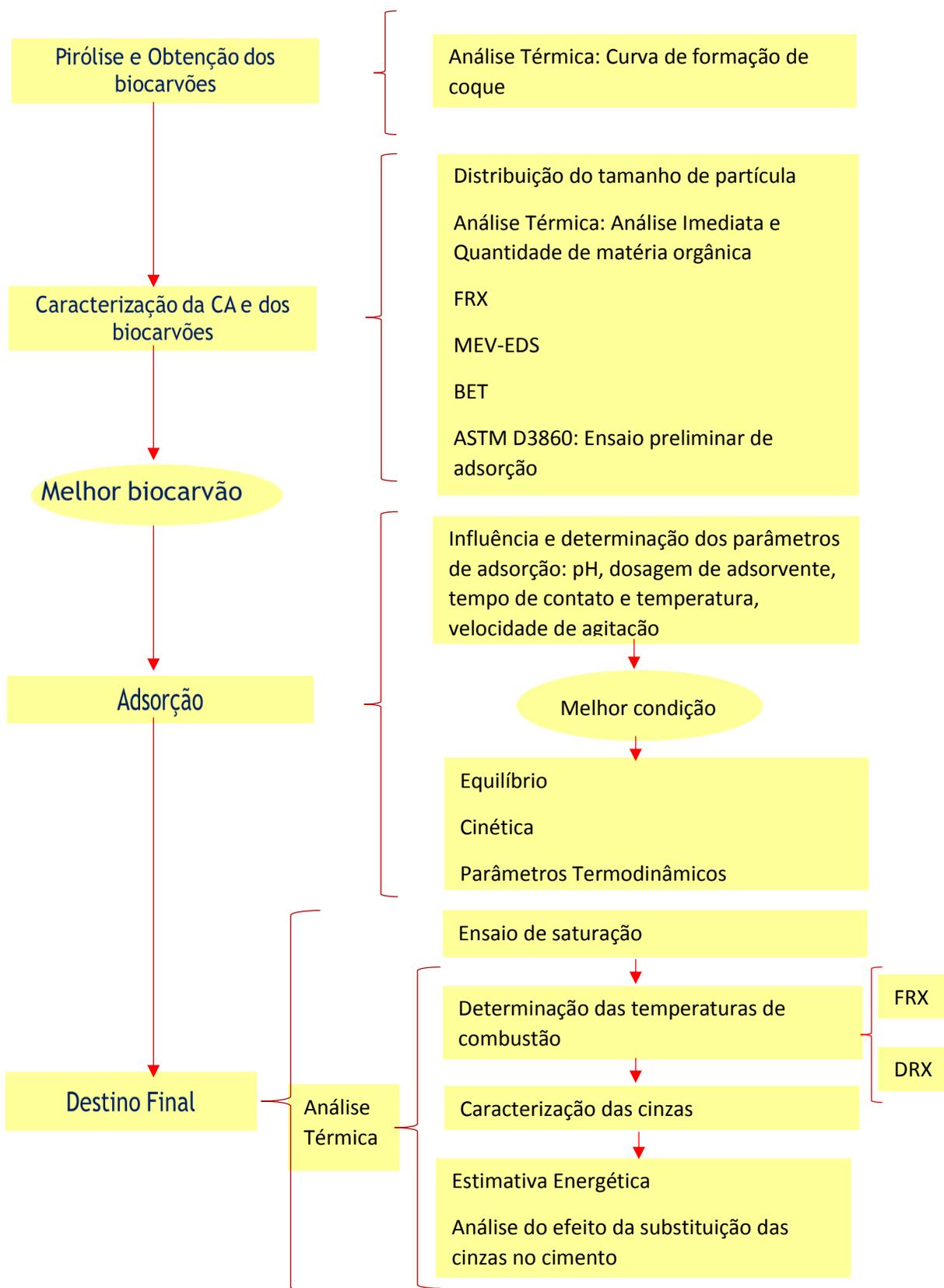


Figura 6: Diagrama de blocos da metodologia utilizada em cada etapa

3.1 Materiais

3.1.1 Casca de arroz

A casca de arroz branco (CA) utilizada nesse trabalho foi fornecida por uma agroindústria de arroz situada no estado do Rio Grande do Sul. Um lote de 5 kg de casca de arroz foi homogeneizado e quarteado sob método de pilha cônica.

3.1.2 Corante

O corante utilizado foi o azul de metileno da marca Sigma-Aldrich cuja fórmula é: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$. Para determinar o seu teor de água foi realizada análise térmica usando um equipamento simultâneo TG/DTG/DTA da marca TA Instruments modelo SDT Q600, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 380 °C, vazão de 100 mL/min de N₂, e massa de amostra na faixa de 5 mg, em cadinho de alumina.

Uma análise em branco, utilizando cadinhos amostra e referência vazios, seguindo as mesmas condições de operação da análise de azul de metileno foi realizada. Para todos os ensaios de análise térmica, análises em branco foram realizadas para as condições de operação detalhadas em cada caso, para correção das análises da amostra.

Para simular efluente aquoso contendo azul de metileno para os ensaios de adsorção, foram preparadas soluções aquosas do corante contendo 100 mg/L, conforme detalhado em cada caso.

3.1.3 Cimento

Foi utilizado o cimento Portland Tipo II fabricado pela Lafarge Brasil sob o código CPII F32 composto de clínquer, sulfato de cálcio como retardante de pega e calcário, para a composição das pastas utilizadas no estudo da substituição das cinzas ao cimento.

3.2 Métodos

3.2.1 Pirólise e obtenção dos biocarvões

3.2.1.1 Análise térmica: Curva de formação de coque e Determinação das Temperaturas de pirólise

Visando a obtenção da curva de formação de coque para entender melhor o processo e selecionar as temperaturas para o tratamento térmico por pirólise, inicialmente, efetuaram-se análises da CA em pó com partículas passantes em peneira de 0,250 mm de abertura (ABNT 60

MESH) usando um equipamento simultâneo TG/DTG/DTA da marca TA Instruments modelo SDT Q600, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, vazão de 100 mL/min de N₂ e de ar, e massa de amostra na faixa de 10 mg em cadinho de alumina. A curva de formação de coque em função da temperatura é obtida subtraindo-se a curva TG em ar da curva TG em N₂ (AZEVEDO et al, 2016; VIANA et al, 2011). Como apenas em ar é que pode ocorrer perda de massa por combustão de produtos pesados formados durante a decomposição térmica dos componentes, a diferença mede a formação do coque que permanece na análise em N₂ na amostra até sua decomposição térmica a maiores temperaturas, quando ocorre. Da mesma forma, para medir os efeitos térmicos da formação de coque obteve-se a respectiva curva DTA, subtraindo a curva DTA de CA em ar da curva DTA em N₂.

De forma a acompanhar e entender melhor a pirólise da CA foi realizada também análise de TG-MS para identificação dos principais gases emitidos durante a pirólise. O equipamento utilizado foi o TG STA 449 F1 Jupiter acoplado ao detector QMS 403C Aëolos, ambos da Netzsch.. A razão de aquecimento foi de 10 °C/min da temperatura ambiente até 700 °C, vazão de 35 mL/min de He, e massa de amostra na faixa de 10 mg em cadinho de alumina.

3.2.1.2 Pirólise da CA e produção dos biocarvões

A obtenção dos produtos de pirólise que serão denominados biocarvões (em inglês “biochars”) foi realizada por meio de pirólise da CA em temperaturas específicas selecionadas pela curva de formação de coque, de 400, 500 e 600 °C, nomeadas respectivamente de CAP400, CAP500 e CAP600, usando-se 100 g de amostra em bandejas de alumínio seladas e com furos de 2 mm de diâmetro na tampa, promovendo uma atmosfera com ausência de oxigênio. As pirólises foram feitas por razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até a temperatura de interesse em um forno tipo mufla (Figura 7) com controlador digital de temperatura.



Figura 7: Forno utilizado na pirólise.

3.2.2 Caracterização da CA e biocarvões

Para as análises de caracterização, os biocarvões foram também quarteados em pilha cônica, e, posteriormente, estes e a CA foram moídos em um moinho de facas de bancada modelo A11 Basic BS32, marca IKA. Quando necessário foram também macerados em gral e pistilo. As massas moídas foram classificadas por peneiras de forma que ficassem passantes em peneira de 0,250 mm de abertura (ASTM 60 MESH).

3.2.2.1 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas da CA e biocarvões foi realizada no granulômetro Mastersizer 2000 da *Malvern Instruments*, onde foi utilizado etanol como meio dispersante e a quantidade de amostra utilizada em suspensão foi realizada de forma que a taxa de obscuração medida pelo equipamento ficasse em uma faixa acima 10 %.

3.2.2.2 Análise imediata

Para determinar a umidade, material volátil, teores de carbono fixo e cinzas por análise imediata, análises térmicas de CA e biocarvões foram realizadas usando um instrumento da TA Instruments, modelo SDTQ 600. As análises foram realizadas primeiramente em uma atmosfera inerte para medir a umidade e o teor de voláteis e, em seguida, oxidante, para quantificar teor de carbono fixo e cinzas (VESILIND, 2002). As condições em atmosfera inerte foram: aquecimento a taxa de 10 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C, seguida por uma isoterma de 60 min a esta temperatura, sob atmosfera de nitrogênio (100 mL/min). Logo depois, o gás de purga foi alterado para ar (100 mL/min) e uma nova rampa de aquecimento a taxa de 10 °C/min foi realizada de 600 a 1000 °C. As porcentagens de umidade e material volátil são obtidos diretamente a partir das etapas de perdas de massa distintas observadas pela curva TG, identificadas com auxílio da

curva DTG. O carbono fixo é dado pela perda de massa em ar, e o teor de cinzas é dado pela massa final calcinada a 1000 °C.

3.2.2.3 Quantidade de matéria orgânica

Para medir o teor de matéria orgânica que ainda está presente nos biocarvões após a pirólise, análises térmicas dos biocarvões foram realizados em equipamentos da TA Instruments, modelo SDTQ 600, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, vazão de ar de 100 mL/min e 10 mg de massa da amostra em cadinho de alumina, sendo posteriormente comparados em base à massa inicial de CA com a análise de casca de arroz sob as mesmas condições de operação.

3.2.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas utilizando um espectrômetro da Rigaku, modelo Primini, aplicando um método de varredura completa de elementos. Como etapa preparatória para análise, as amostras foram misturadas com ácido bórico em uma proporção de 50 % e em seguida foram transferidas para porta-amostras metálicos e prensadas a 5 t para posterior análise no espectrômetro por fluorescência de raios-X.

3.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Para caracterizar a morfologia e identificar elementos presentes nas amostras de CA e biocarvões, foi utilizado equipamento da Hitachi modelo TM 1000 acoplado ao espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS).

3.2.2.6 Área Específica BET, tamanho e volume de poros

As análises de área específica, tamanho e volume dos poros da CA e biocarvões foram realizadas utilizando o equipamento NovaWin Surface Area & Pore Size Analyzer da Quantachrome Instruments. Como etapa preparatória, as amostras foram moídas de forma a ficar 100 % passantes em peneira de 0,150 mm de abertura (ASTM 100 MESH). Utilizou-se o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T) onde a medida da área específica baseou-se na adsorção física de nitrogênio em uma célula que continha o material adsorvente com massa conhecida. A isoterma foi determinada pela introdução de pressões conhecidas de gás nitrogênio na célula e pela medida

da quantidade de gás adsorvido em função da pressão no sistema que foi mantido a temperatura constante de 77,3 K.

3.2.2.7 Ensaio preliminar de adsorção dos biocarvões

Os biocarvões foram submetidos ao ensaio de adsorção seguindo norma ASTM D3860 (ASTM, 2003). Colocou-se 0,2 g dos CAPs em frascos de tubo falcon contendo uma solução aquosa de 40 mL, com concentração igual a 100 mg/L de azul de metileno, em pH = 9. Os frascos foram agitados em um shaker a 200 rpm por 24 h a 30 °C. Após esse período, as suspensões foram centrifugadas e filtradas com membranas de 45 µm. As soluções filtradas foram submetidas a medidas de absorvância no comprimento de onda máximo de absorção determinado de 663,5 nm, em analisador UV – Shimadzu (modelo UV-Mini 1240). Uma curva analítica de calibração, de absorvância x concentração de corante, foi realizada no comprimento de onda de 663,5 nm, para expressar os resultados em termos de concentração.

Foram realizadas também análises de brancos que continham somente água deionizada e adsorvente na mesma proporção mássica e mesmas condições dos experimentos que continham azul de metileno como adsorvato.

3.2.3 Ensaio de adsorção

3.2.3.1 Influência e determinação dos parâmetros de adsorção

3.2.3.1.1 Efeito do pH no potencial zeta

As medições de potencial zeta foram realizadas em um equipamento Zeta Plus (Brookhaven Instrument Co.). As medições foram realizadas para diferentes valores de pH, visando a obtenção do pH que a carga da partícula apresenta o Ponto Iso-Elétrico (PIE). Na determinação do potencial zeta das partículas, empregou-se como eletrólito inerte uma solução de 0,001 mol/L de KCl preparada com água deionizada. As suspensões foram preparadas colocando-se 0,01 g do adsorvente em 30 mL da solução de KCl. O ajuste de pH foi realizado com soluções de NaOH e HCl.

3.2.3.1.2 Efeito da dosagem de adsorvente

Utilizou-se a mesma metodologia do item 3.2.2.7 com a particularidade de terem sido colocadas diferentes massas de adsorvente em cada tubo falcon, com velocidade de agitação de

150 rpm e tempo de ensaio de 168 h. As massas utilizadas foram: 0,0666; 0,0810, 0,1000; 0,2505; 0,4997; 1,017 e 2,0089 g.

3.2.3.1.3 Efeito do tempo de contato e temperatura

Colocou-se em cada frasco de tubo falcon contendo solução aquosa de 40 mL, com concentração igual a 100 mg/L de azul de metileno, em pH = 9, a melhor massa de adsorvente definida no item 3.2.3.1.2. Os frascos foram agitados em um shaker a 150 rpm a 30 °C. De tempos em tempos, um frasco era retirado e as medições de absorvância realizadas conforme item 3.2.2.7. O ensaio foi repetido para as temperaturas de 40 e 50 °C.

3.2.3.1.4 Efeito da velocidade de agitação

Para verificar o efeito da velocidade de agitação, a metodologia foi semelhante ao do item 3.2.3.1.3, utilizando a melhor temperatura determinada pelo ensaio deste item, para cada velocidade de agitação estudada: 150, 200 e 250 rpm.

3.2.3.2 Equilíbrio

Para o estudo das isotermas de adsorção utilizou-se mesma metodologia do item 3.2.3.1.2.

3.2.3.3 Cinética

Utilizou-se mesma metodologia do item 3.2.3.1.3 a 30°C. Para o cálculo do erro foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\Delta q(\%) = \frac{\sqrt{\left(\frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}}\right)^2}}{N-1} \times 100 \quad (18)$$

Onde q_{exp} é a massa adsorvida por grama de adsorvente obtida experimentalmente, q_{calc} a calculada e N , é o número de medidas.

3.2.3.4 Parâmetros Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos foram obtidos do ensaio de efeito de contato e temperatura (item 3.2.3.1.3) no tempo de equilíbrio de cada temperatura.

3.2.4 Destino Final

3.2.4.1 Ensaio de Saturação

Uma amostra de massa igual a 10 g do biocarvão selecionado foi colocada em uma solução de 1000 mg/L de azul de metileno e agitada a 200 rpm por 1 h. Após esse tempo, desligou-se a agitação e deixou-se a solução em repouso por 15 h. Em seguida, filtrou-se a vácuo. A solução filtrada foi submetida a medidas de absorvância no comprimento de onda máximo de absorção determinado de 663,5 nm, em analisador UV – Shimadzu (modelo UV-Mini 1240). A torta formada foi seca a 40 °C por 4 h em estufa e posteriormente colocada em contato com a solução de 1000 mg/L de azul de metileno, repetindo o ciclo de operação até a concentração, determinada pela medida de absorvância, ficar constante e igual a inicial.

3.2.4.2 Combustão do biocarvão saturado

3.2.4.2.1 Análise Térmica: Determinação da Temperatura de combustão

Com o objetivo de escolher a melhor temperatura para o tratamento térmico por combustão, efetuou-se no aparelho de análise térmica simultâneo (TG/DTG/DTA) *SDT Q600 TA Instruments* uma análise do biocarvão saturado, utilizando-se como parâmetros uma razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, vazão de 100 mL/min de ar e massa de amostra da ordem de 10 mg em cadinho de alumina.

3.2.4.2.2 Combustão do adsorvente saturado e produção das cinzas

Visando à produção de cinzas na quantidade necessária para posterior caracterização, o biocarvão saturado foi queimado na temperatura definida no item anterior.

A combustão foi realizada num forno programável tipo mufla, conforme mostrado na Figura 8. Utilizou-se cadinho cerâmico, o qual foi inserido no forno.

Efetuaram-se análises dinâmicas utilizando uma razão de aquecimento de 10 °C/min desde temperatura ambiente até a temperatura de interesse. A entrada de ar no forno ocorreu pelos orifícios localizados em suas partes traseira e inferior.

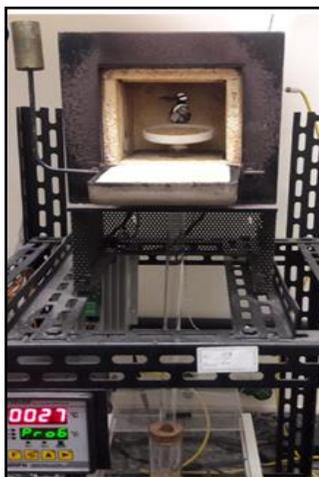


Figura 8: Forno programável utilizado no tratamento térmico por combustão do biocarvão saturado.

3.2.4.3 Caracterização das cinzas

3.2.4.3.1 Análise Térmica

Com o intuito de verificar também o teor de material orgânico que ainda possuíam as cinzas após a combustão, foram realizadas análises térmicas em equipamento da *TA Instruments*, modelo SDTQ 600 a razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, vazão de 100 mL/min de ar e massa de amostra na faixa de 10 mg em cadinho de alumina.

3.2.4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises por FRX das cinzas foram realizadas utilizando o mesmo equipamento e metodologia do item 3.2.2.4.

3.2.4.3.3 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro da Rigaku, modelo Miniflex II, com tubo de raios X de Cu e monocromador, para análise de estrutura cristalina.

O ensaio foi realizado pelo método do pó, *Powder Diffraction*, operando com as seguintes condições: raios X de 30 kV/15 mA; varredura de 2θ de 5° a 90°; em intervalos de 0,02 °. A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada no software MDI Jade 5.

3.2.4.4 Estimativa energética

Para o cálculo da estimativa energética foram utilizadas as curvas DSC das análises térmicas da CA em ar e N₂ e do biocarvão saturado em ar, cujas metodologias já foram mencionadas em itens anteriores.

3.2.4.5 Análise do efeito da substituição em massa de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado

3.2.4.5.1 Caracterização do cimento

O cimento foi analisado por analisador simultâneo (TG/DTG/DTA) da marca TA Instruments modelo SDTQ 600. A análise do cimento foi feita à razão de aquecimento de 10 °C/min de 30 a 1000 °C em ar a uma vazão de 100 mL/min. Utilizou-se cadinhos de alumina sendo a referência o cadinho de alumina vazio. A massa de amostra utilizada foi de 10 mg.

3.2.4.5.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e por Análise Térmica Diferencial

As amostras de pastas utilizadas nas análises TG e DTG foram preparadas em base a 10 g de cimento usando uma relação de água/material cimentício de 0,5 e foram mantidas em sacos de polietileno selados desde sua preparação até o ensaio. Para a realização do experimento, uma alíquota foi retirada e moída, quando necessário, manualmente dentro de outro saco de polietileno fechado em um gral, para obtenção de um pó homogêneo, do qual em cada análise, usou-se aproximadamente 10 mg.

A fim de eliminar a água livre, as pastas foram submetidas a uma etapa de secagem por meio de uma isoterma a 35 °C por uma hora durante a análise. O equipamento e procedimento utilizados foram os mesmos descritos em 3.2.4.5.1, porém o procedimento teve a inclusão de uma rampa de taxa de 1 °C/min desde temperatura ambiente até 35 °C, antes da isoterma por uma hora referente à etapa de secagem.

Foram realizados ensaios de TG e DTG de amostras contendo 0 e 20 % de substituição de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado após 4 e 24 horas. Adotou-se 20 % como percentual de substituição, visto que em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa, utilizando as cinzas produzidas pela combustão direta da casca de arroz como substituto parcial ao cimento, esta porcentagem proporcionou o melhor resultado.

As pastas com 0 % de substituição foram nomeadas com a sigla C_{PII} seguida do tempo de hidratação, já as que continham as cinzas acrescentou-se a sigla CCA. Sendo assim, a pasta C_{PII} CCA 4h refere-se a pasta feita com cimento C_{PII}, cinzas e tempo de hidratação de 4 h. O objetivo destas análises foi de verificar o caráter pozolânico das cinzas de casca de arroz pela verificação nas pastas em que foram utilizadas, do consumo de hidróxido de cálcio nos dois tempos de hidratação (4 e 24 h), em relação às pastas contendo apenas cimento e água.

Os resultados foram transformados da base à massa inicial da amostra para base calcinada de cimento, pois conforme Dweck (2009), quando se tem amostras de cimento hidratadas com composições diferentes, a maneira mais correta de comparar os resultados em base de mesma composição, é transformá-la em base à massa calcinada de cimento ou em base à massa inicial de cimento. Para uma melhor compreensão dos resultados, após a conversão em base à massa calcinada de cimento estes foram convertidos em base à massa inicial de cimento. A seguir é apresentada a metodologia aplicada:

1) Calculou-se a massa de óxidos de Cimento e das cinzas residuais a 1000 °C na mistura dos constituintes sólidos (pasta), conforme (19) e (20):

$$m_{OCP} = \frac{(M_{CPII} * M_{cCPII})}{100} \quad (19)$$

$$m_{OCZ} = \frac{(M_{CZ} * M_{cCCA})}{100} \quad (20)$$

Onde m_{OCP} = massa de óxidos de cimento da pasta

M_{CPII} = massa de cimento utilizada para constituição das pastas

M_{cCPII} = massa calcinada percentual de cimento retirada da curva TG do cimento a 1000 °C, em base à sua massa inicial

M_{CZ} = massa de cinzas utilizada para constituição das pastas

M_{cCCA} = massa calcinada percentual de CCA retirada da curva TG da CCA a 1000 °C, em base à sua massa inicial

m_{OCZ} = massa de óxidos de cinzas da pasta

2) Calculou-se a fração mássica de óxidos de cimento, na mistura de óxidos que fica na massa calcinada de cada pasta a 1000 °C, conforme equação (21)

$$f_{OCPR} = \frac{m_{OCP}}{m_{OCZ} + m_{OCP}} \quad (21)$$

onde

f_{OCPR} = fração mássica de óxidos de cimento no produto residual da pasta a 1000 °C.

3) Por meio das curvas TG de cada pasta, pegou-se o valor da massa percentual a 1000 °C e nomeou-se de $M_{C\ pasta}$, que corresponde à massa calcinada percentual de cada pasta em base a sua massa inicial

4) Posteriormente, multiplicou-se cada curva pelo fator F (equação 22) para transformar as curvas TG e DTG em base à massa inicial de cimento

$$F = \frac{M_{C\ CPII}}{f_{OCPR} \times M_{C\ pasta}} \quad (22)$$

Cabe observar que nas pastas contendo apenas cimento e água, $f_{OCPR} = 1$

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões

4.1 Pirólise e obtenção dos biocarvões

4.1.1 Análise Térmica: Curva de formação de coque e Determinação das temperaturas de pirólise

De acordo com Yang et al (2007), na pirólise de material lignocelulósico, o primeiro pico DTG característico corresponde à perda de água, o segundo pico, parcialmente visível entre 200 e 300 °C corresponde a decomposição da hemicelulose e de 300 a 400 °C, o pico DTG corresponde a basicamente à decomposição da celulose. A decomposição da lignina se inicia em 200 °C e termina por volta de 600 °C. Analisando as curvas TG e DTG da CA em N₂ (Figura 9), pode-se identificar essas etapas de perda de massa que se sobrepõem.

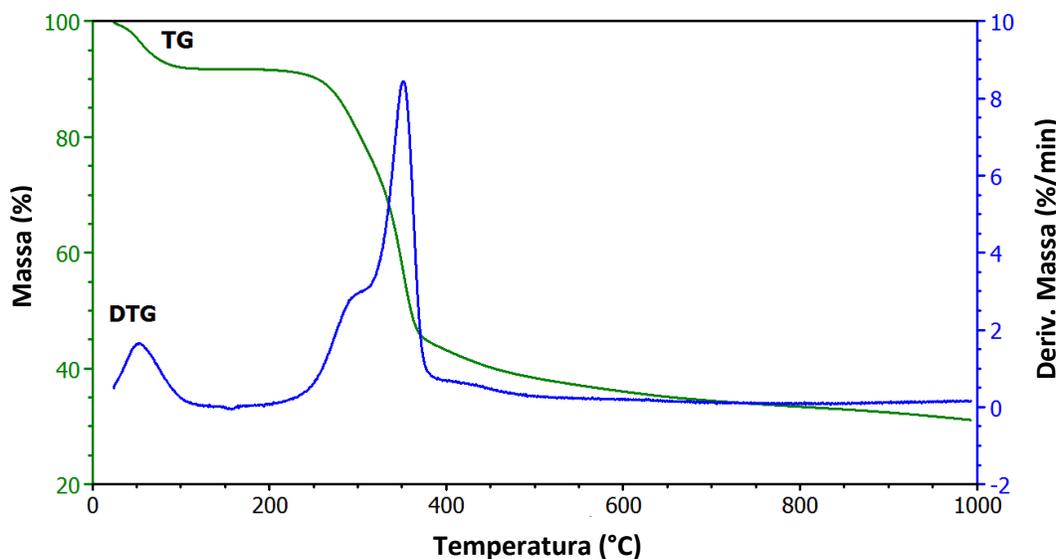


Figura. 9: Curvas TG e DTG da CA utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de N₂ de 100 mL/min.

A Figura 10 apresenta resultados obtidos nas análises por TG/MS, que mostram as curvas de emissão dos gases durante a pirólise da CA. Dos gases investigados, os identificados foram: H₂, CH₄, CO₂, NO₂ e condensáveis. Observa-se que as emissões desses gases ocorrem de 200 a 400 °C, mostrando que estes são majoritariamente produtos da decomposição da hemicelulose e celulose. Outro fato importante a ser ressaltado é que não houve sinal de CO e O₂ nesta análise mostrando que o carbono e oxigênio disponíveis na estrutura química da hemicelulose, celulose e lignina formaram preferencialmente CO₂.

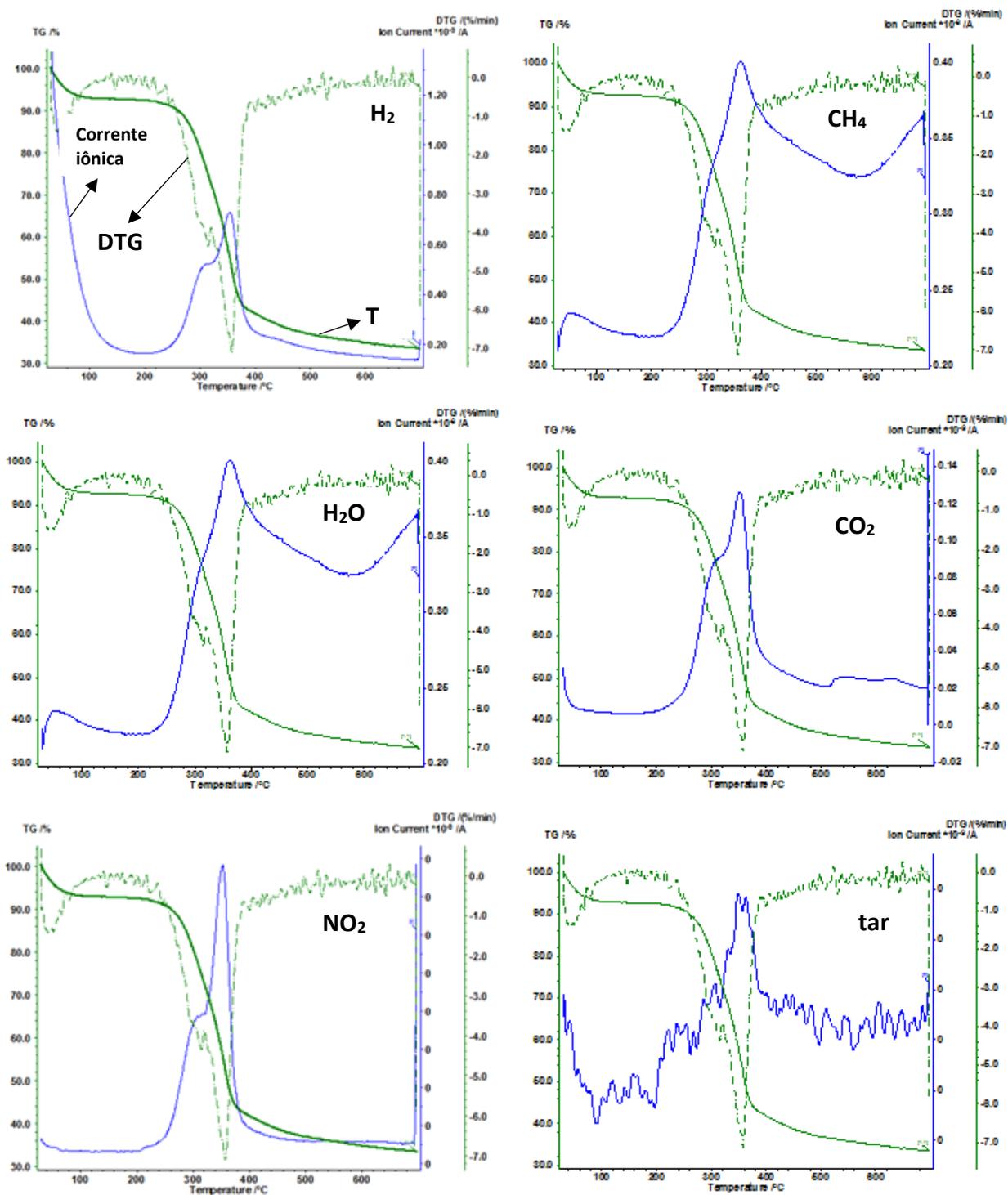


Figura. 10: Curvas TG, DTG e corrente iônica de CA utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de He de 35 mL/min.

Quando a casca de arroz é submetida a aquecimento em atmosfera oxidante ocorrem volatilizações e craqueamentos de seus componentes. No entanto, em uma atmosfera oxidante, os

gases orgânicos produzidos durante a volatilização e / ou craqueamento queimam, promovendo um efeito exotérmico mostrado na curva DTA em ar na Figura 11. Essa combustão gera energia, que por sua vez acelera os processos de decomposição e combustão, incluindo a do coque formado durante a decomposição. Nas análises em ar, há primeiro a perda de massa devido à volatilização seguida pela resultante da decomposição dos componentes da casca de arroz não voláteis. Em ar, parte dos gases liberados durante a volatilização e todos os gases liberados durante a decomposição térmica (pirólise) são queimados, bem como o coque sólido que está sendo formado.

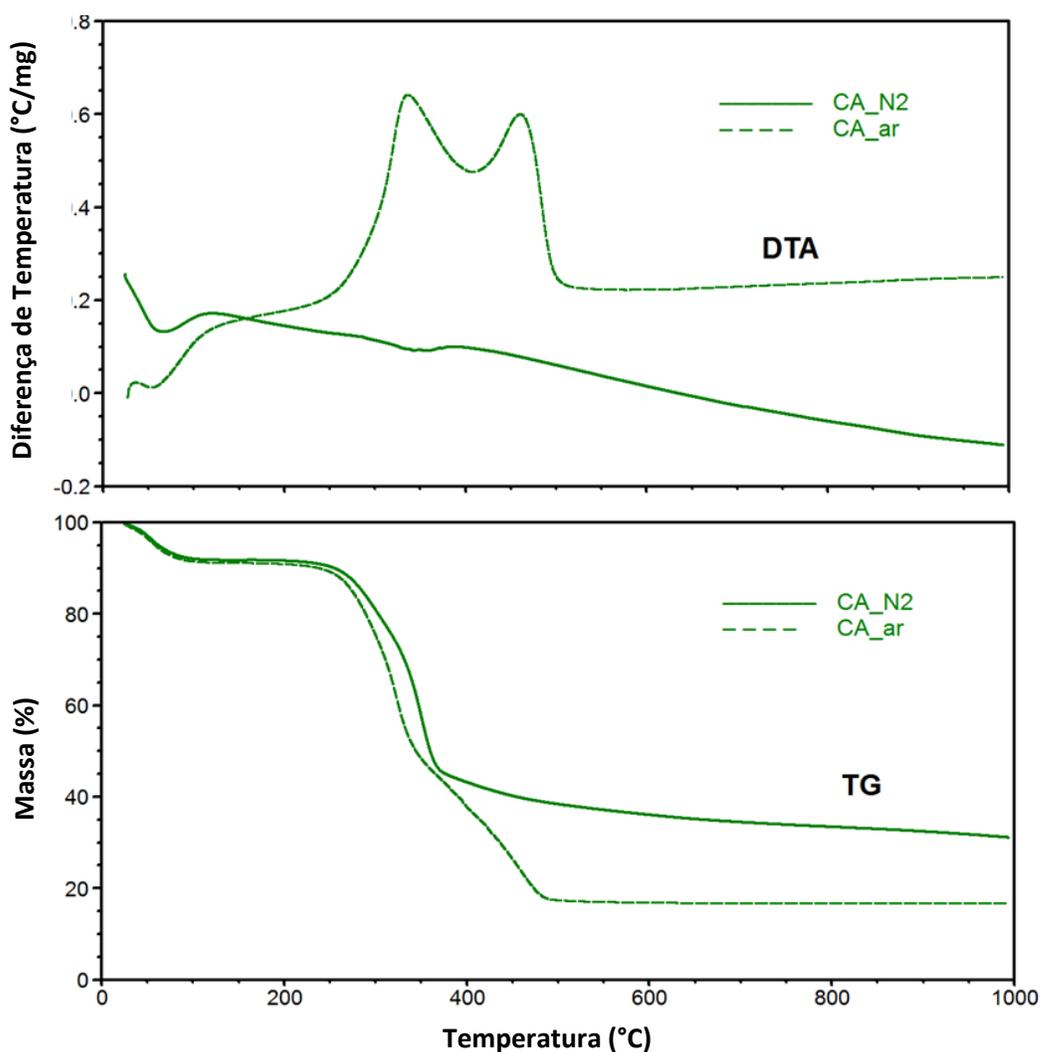


Figura 11: Curvas TG e DTA de CA em ar e N₂ utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 100 mL/min de gás de arraste.

Em atmosfera inerte, a perda de massa é devida apenas aos gases liberados durante a volatilização e pirólise dos componentes da casca de arroz. Portanto, a uma mesma temperatura, a

perda de massa em ar é geralmente sempre maior do que em uma atmosfera inerte, como pode ser visto pelas curvas de TG na Figura 11. Os componentes voláteis promovem a mesma perda de massa em ambos os ambientes. Contudo, o coque formado durante a pirólise permanece na amostra em atmosfera inerte, enquanto que em ar é queimado promovendo a perda de massa correspondente. Consequentemente, a diferença nas perdas de massa entre as curvas TG em N_2 e em ar na mesma temperatura ou tempo de análise representa o coque não queimado, que está presente na massa remanescente da amostra, a essa temperatura ou tempo em atmosfera inerte. Portanto, como mostrado na Figura 8, essa curva diferença das curvas TG, mostra o coque presente em função da temperatura de análise, que foi nomeada curva TG de formação de coque (VIANA et al, 2011).

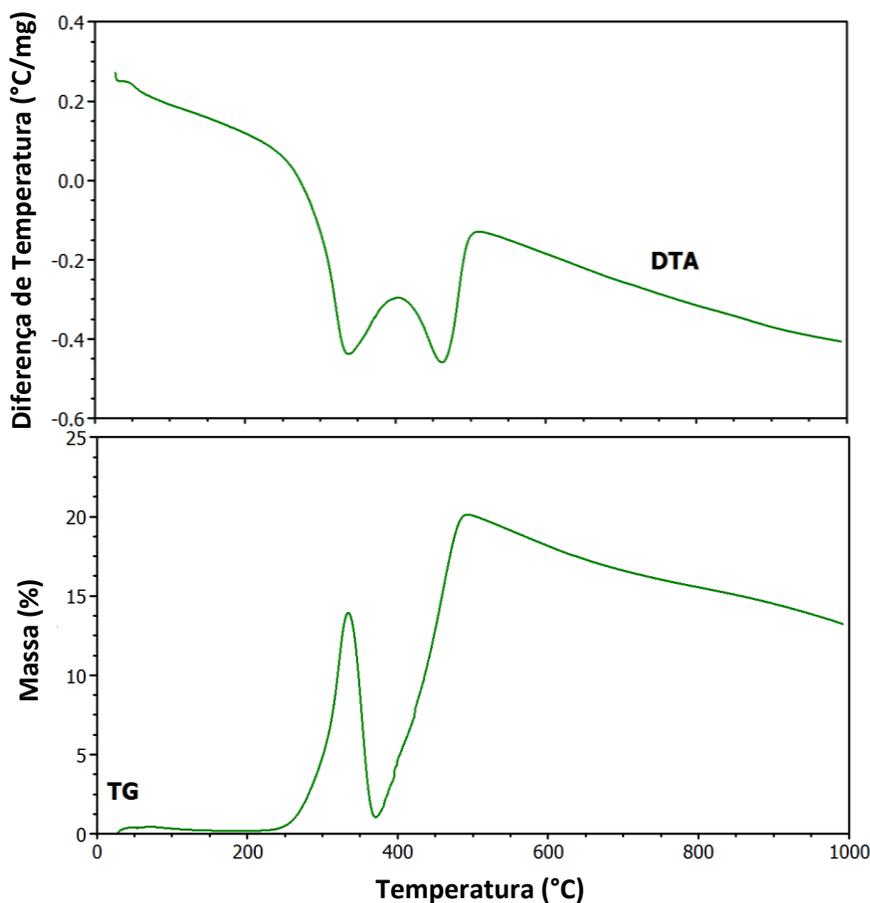


Figura 12: Curvas TG e DTA de formação de coque

As curvas TG e DTA originais em ar e N_2 são apresentadas na Figura 11. Para determinar as temperaturas da pirólise, foi obtida uma curva TG de formação de coque de CA, como descrito

acima. Também foi obtida uma curva DTA de formação de coque de CA pela respectiva diferença das curvas em N₂ e ar. As curvas de formação de coque TG e DTA são mostradas na Figura 12.

Analisando a curva DTA de formação de coque na Figura 12, observa-se que há dois picos endotérmicos referentes a decomposição da CA e conseqüentemente formação de dois tipos de coque, conforme também mostrado na curva TG. A formação do primeiro, menos estável, começa a 200 °C, atingindo sua máxima formação em torno de 334 °C, e em seguida esse coque é basicamente todo decomposto; o segundo, que começa a se formar em 372 °C, atingindo sua formação máxima em 489 °C, apresenta uma pequena taxa de decomposição conforme a temperatura aumenta, indicando maior estabilidade térmica.

Para o estudo da pirólise, selecionou-se temperaturas próximas a máxima formação do coque mais estável, adotando-se uma temperatura antes da formação do coque (400 °C), na máxima formação (500 °C) e posterior a esta (600 °C).

4.1.2 Pirólise da casca de arroz e produção dos biocarvões

Após pirólise nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, as amostras de biocarvão obtidas foram nomeadas com o prefixo CAP seguido da sua temperatura de pirólise: CAP400, CAP500, CAP600 (Figura 13).



Figura 13: CA e biocarvões obtidos em cada temperatura

4.2 Caracterização da CA e biocarvões

4.2.1 Distribuição de tamanhos de partícula

A Figura 14 apresenta a distribuição de tamanhos de partícula para as amostras de CA e biocarvões. Observa-se que CA e CAP400 possuem partículas entre 40 e 700 µm com aproximadamente 60 % da massa passante com tamanho de partícula abaixo de 250 µm. A amostra de CAP500 apresenta distribuição de tamanho de partícula entre 10 e 500 µm com

aproximadamente 70 % da massa passante com tamanho de partícula abaixo de 250 μm , já CAP600 tem tamanho de partícula entre 30 e 700 μm sendo em torno de 90 % da massa passante com tamanho menor que 250 μm .

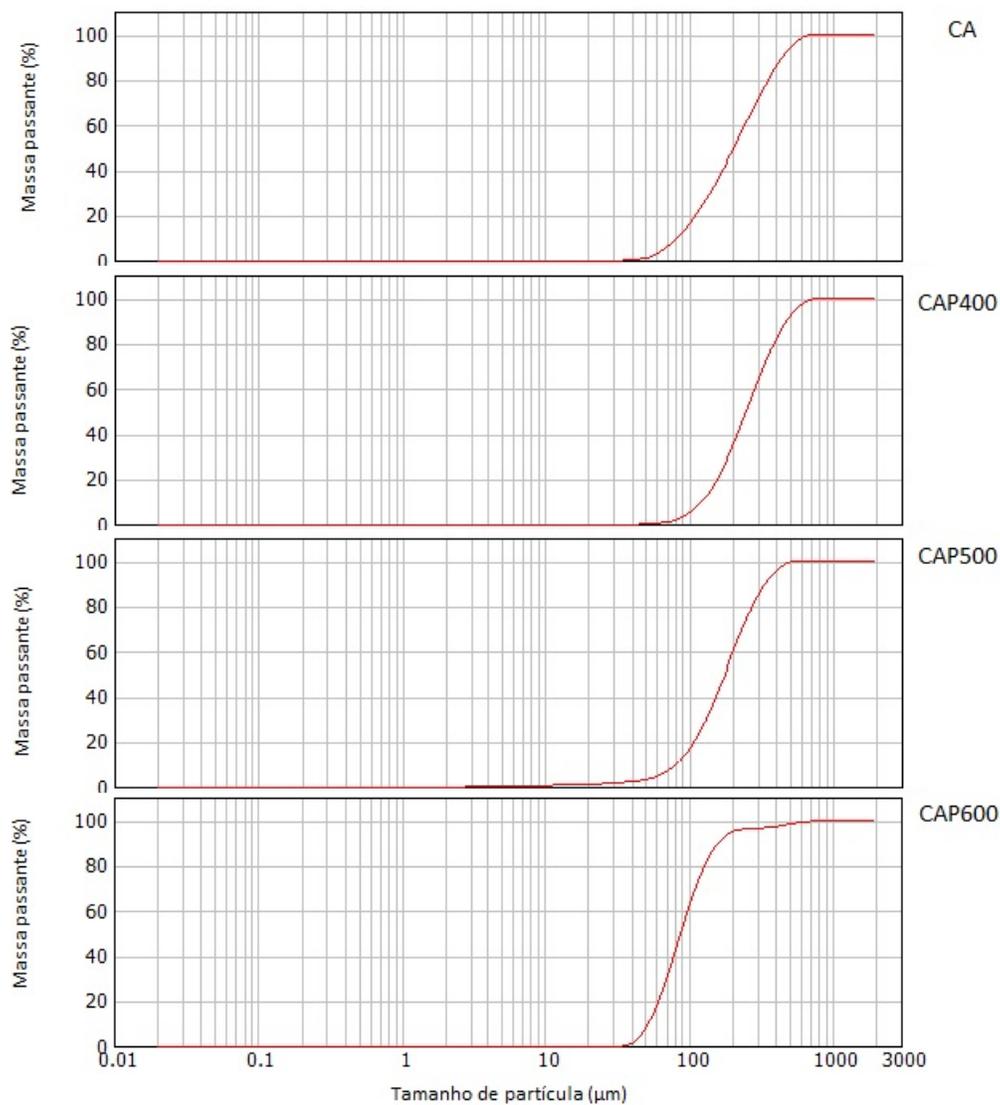


Figura 14: Distribuição do tamanho de partícula de CA e biocarvões para as amostras moídas, passantes em peneira de 0,250 mm de abertura.

4.2.2 Análise Imediata

A Figura 15 mostra, como um exemplo típico, o resultado da análise imediata de um dos biocarvões, mostrando como umidade, voláteis, perdas de massa de carbono fixo foram obtidos para cada biocarvão, e que estão mostrados na Tabela 6.

Na Figura 15, podemos ver que há três etapas de perda de massa. A perda de massa até 200 °C refere-se à perda de água adsorvida, isto é, teor de umidade; a segunda perda de massa, ocorrendo de 200 a 600 °C, corresponde à perda de voláteis. A 600 °C, quando o gás de purga foi alterado de N₂ para ar, a combustão de carbono fixo começou a ocorrer e, neste caso, a terceira perda de massa total refere-se ao teor de carbono fixo. A massa calcinada final residual ao final da análise corresponde ao teor de cinzas.

Observa-se que, à medida que a temperatura da pirólise aumenta, o teor de voláteis diminui e o de carbono fixo e cinzas aumentam. Isso ocorre porque os biocarvões perdem voláteis durante a pirólise, tornando-se mais concentrados em carbono fixo e cinzas. Esse efeito pode ser observado no caso do CAP600, que apresentou o menor teor de voláteis, pois durante a pirólise anterior até 600 °C, mais material volátil original foi perdido, ficando mais concentrado em carbono fixo e cinzas. Outro fato importante a ser destacado neste resultado de análise imediata é que, CAP600, por apresentar o maior teor de carbono fixo, tende a ser o biocarvão mais favorável à adsorção, uma vez que o carvão ativado usado para adsorção são materiais com altas porosidade, área específica e teor de carbono.

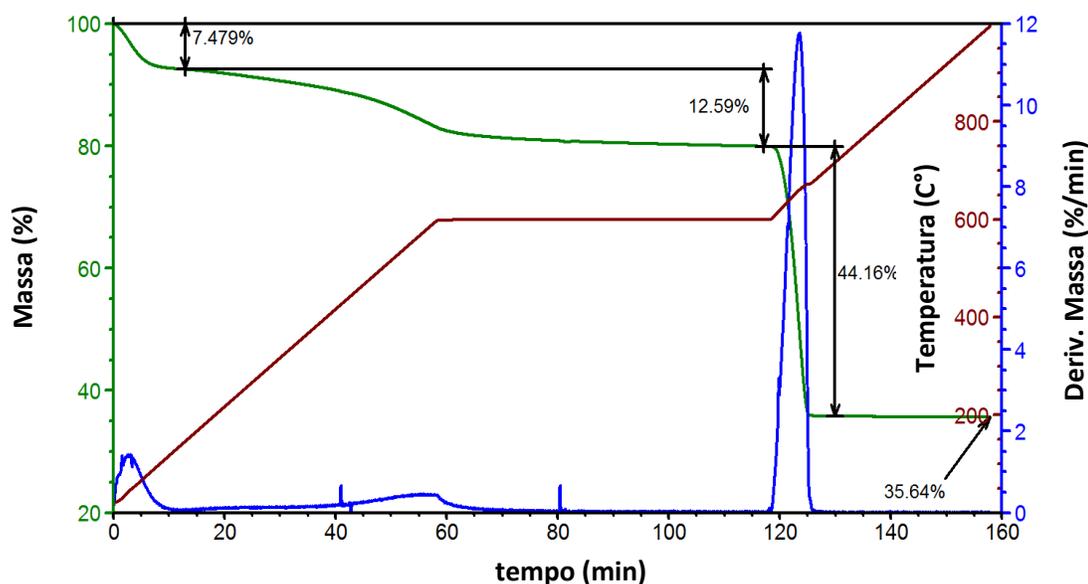


Figura 15: Curvas TG e DTG de CAP600 utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min vazão de gás de arraste de 100 mL/min.

Tabela 6: Teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas para CA e CAPs (m %).

	CA	CAP400	CAP500	CAP600
Umidade	9,8	6,8	7,0	7,5
Material volátil	56,1	46,7	18,7	12,6
Carbono fixo	13,9	26,4	39,0	44,2
Cinzas	20,1	20,1	35,2	35,6
Total/%	100,0	100,0	100,0	100,0

4.2.3 Quantidade de matéria orgânica

A Figura 16 apresenta os resultados de termogravimetria para a CA e biocarvões em ar, em base à sua respectiva massa de amostra inicial. Observa-se que conforme se aumenta a temperatura de pirólise, o teor de cinzas aumenta. Isso se deve ao fato dos biocarvões já terem perdido parte do seu material orgânico durante a pirólise. Sendo assim, ao realizar a análise térmica em ar para uma mesma massa inicial, a amostra CAP400, por exemplo, perderá mais massa que a CAP600, por possuir maior quantidade de material orgânico residual que a CAP600. Efeito semelhante foi observado também por Paethanom e Yoshikawa (2012) que ao estudar pirólises de casca de arroz a temperaturas de 600, 800 e 1000 °C observaram que o aumento da temperatura ocasionava um

aumento no teor de cinzas e carbono fixo em virtude da perda de material volátil decrescer com a temperatura de pirólise.

Além disso, analisando as curvas DTG da Figura 16, observa-se que as amostras CAP500 e 600 apresentam maior teor em lignina que a CA, indicado pelo pico entre 350 a 600 °C. A análise direta comparativa destas curvas em base à massa inicial de cada amostra não pode ser feita se quisermos comparar, por exemplo, a lignina residual em cada caso com a que havia em CA, pois esta deveria ser menor ou igual à de CA. Isso ocorre porque suas massas iniciais tem diferentes composições químicas. Se quisermos compará-los corretamente com a amostra da CA original, é necessário transformar as curvas TG em uma mesma base de comparação (Dweck et al, 2009).

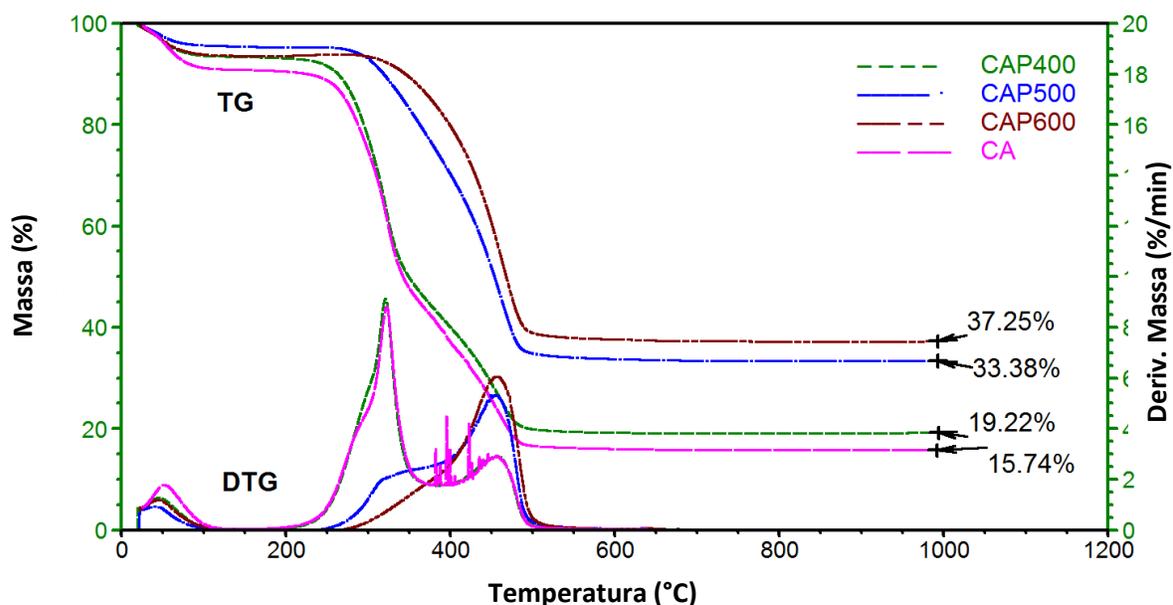


Figura 16: Curvas TG e DTG de CA e biocarvões a 400, 500, 600 °C em base à massa inicial de cada amostra utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de ar de 100 mL/min.

Como nesse caso de análises em ar, as composições químicas das massas calcinadas a 1000 °C são as mesmas em todos os casos da Figura 16, para converter as curvas TG e DTG dos biocarvões obtidos em base à massa inicial de CA, elas foram multiplicadas por um fator $F = M_{cCA} / M_{cCAP}$, onde: M_{cCA} = massa calcinada de CA a 1000 °C em base à sua massa inicial e M_{cCAP} = massa calcinada do biocarvão a 1000 °C em base à sua massa inicial. Sendo assim, com o auxílio do software TA Instruments Universal Analysis 2000, as curvas em base à massa inicial de cada amostra foram convertidas em base à massa inicial de CA (Figura 17).

Analisando as curvas DTG da Figura 12, observa-se que a CA possui maiores teores de hemicelulose, celulose e lignina que os biocarvões e os produtos de pirólise a 500 e 600 °C estão mais concentrados em produtos de pirólise em sua maioria a lignina, fração mais pesada.

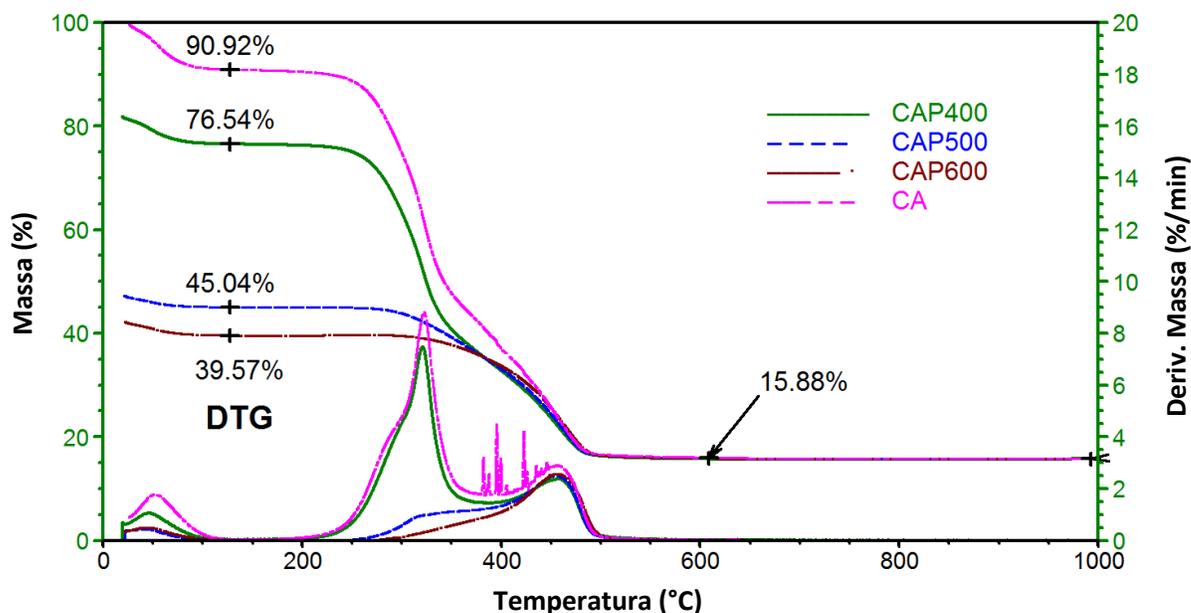


Figura 17: Curvas TG e DTG de CA e biocarvões as temperaturas de 400, 500, 600 °C em base à massa inicial de CA utilizando massa de amostra de 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de ar de 100 mL/min.

Durante a análise da casca de arroz original em ar, quando ocorre a combustão de lignina, há intenso efeito térmico causando altas e pontuais taxas de perda de massa, que são registrados na curva DTG como picos pontuais de DTG, devido a ejeção súbita pontual de massa do cadinho. Isto ocorre apenas com a CA, como pode ser visto na Figura 17, muito provavelmente porque possui componentes que não estão presentes nas outras amostras. Ouverney et al (2016) também observaram esse comportamento em análise térmica da combustão da casca de arroz.

A Tabela 7 apresenta de forma resumida e quantitativa, os teores de material orgânico residual presentes em cada biocarvão em relação à CA. Esses valores foram obtidos das curvas TG da Figura 17 pela subtração dos valores das massas residuais após perda de água e o valor à 600°C. Os resultados mostram que apesar do teor de material orgânico diminuir com a temperatura de pirólise, concentra-se na fração mais pesada que é mais favorável a adsorção, conforme mostrado e discutido nos resultados de análise imediata. Mas também outros parâmetros como porosidade, volume de poro e área específica devem ser avaliados, para prever o desempenho da adsorção.

Dados preliminares do ensaio de adsorção, conforme será mostrado a seguir, confirmam que o CAP600, que além de ter apresentado bons parâmetros de adsorção e a maior quantidade carbono fixo, foi o melhor adsorvente, dentre os avaliados.

Tabela 7: Quantidade de matéria orgânica residual em cada amostra em base à massa inicial de CA.

Amostra	Quantidade de matéria orgânica residual (%)
CA	75,0
CAP400	60,7
CAP500	29,2
CAP600	23,7

4.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 8 apresenta os resultados de FRX das amostras CA e CAPs, onde pode ser observado que a sílica (SiO_2) está em maior quantidade na amostra CA. Entretanto, o mesmo se encontra abaixo da faixa de 15 a 22 % encontrada na literatura (PATEL *et al*, 1987), mas é importante salientar que a composição da casca de arroz varia de local para local devido às condições do solo e da forma de cultivo (PATEL *et al*, 1987).

Pela Tabela 8 observa-se também o mesmo fato ocorrido na termogravimetria e análise imediata, ou seja, quanto maior a temperatura de pirólise maior o teor dos componentes inorgânicos, pois durante a pirólise há perda de material orgânico volátil concentrando os inorgânicos.

Tabela 8: Composição química da CA e biocarvões a 400, 500 e 600 °C (em massa %) para amostras moídas, passantes em peneira de 0,250 mm de abertura

Oxido Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Outros Óxidos (%)	Perda ao Fogo
CA	10,0	0,5	0,4	1,1	3,7	84,3
CAP400	15,5	0,7	0,4	0,3	2,3	80,8
CAP500	28,5	1,1	0,7	0,5	2,6	66,6
CAP600	28,7	1,8	0,7	0,5	5,5	62,8

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

A morfologia da CA e CAPs pode ser vista nas micrografias das Figuras 18 e 20, respectivamente. A superfície interna (Figura 18a) de CA apresenta superfície lisa com algumas partículas superficiais. Apresenta os elementos carbono, oxigênio, silício e potássio, uniformemente distribuídos de acordo com o mapeamento e diagrama de EDS (Figura 19a e b). As partículas pontuais pequenas sobre a superfície (Figura 18 b) contêm predominantemente cálcio. Ouro (Au) aparece porque as amostras foram metalizadas com o mesmo antes da análise.

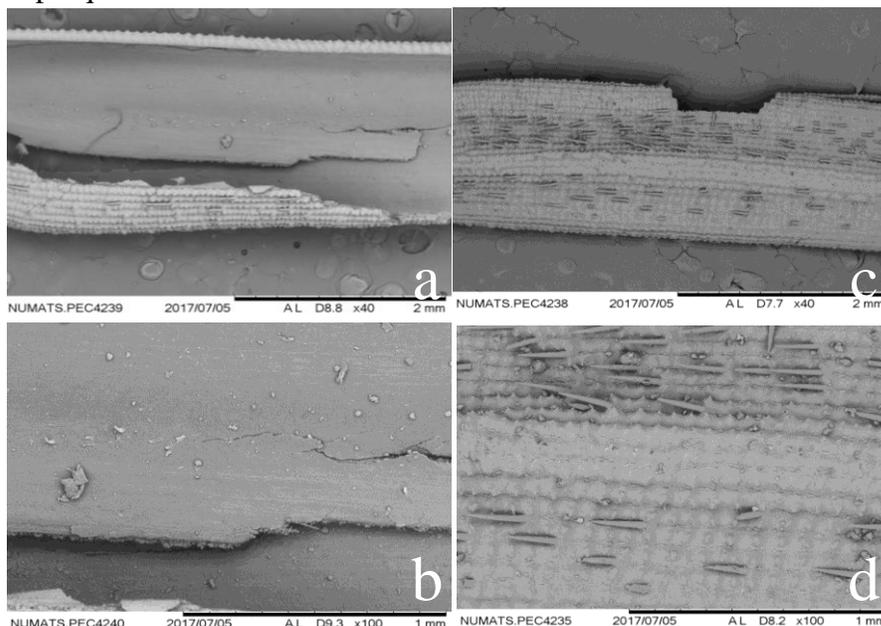


Figura 18: Micrografias da CA: (a) superfície interna menor magnitude, (b) superfície interna aumento de 100x; (c) superfície externa menor magnitude, (d) superfície externa aumento de 100x.

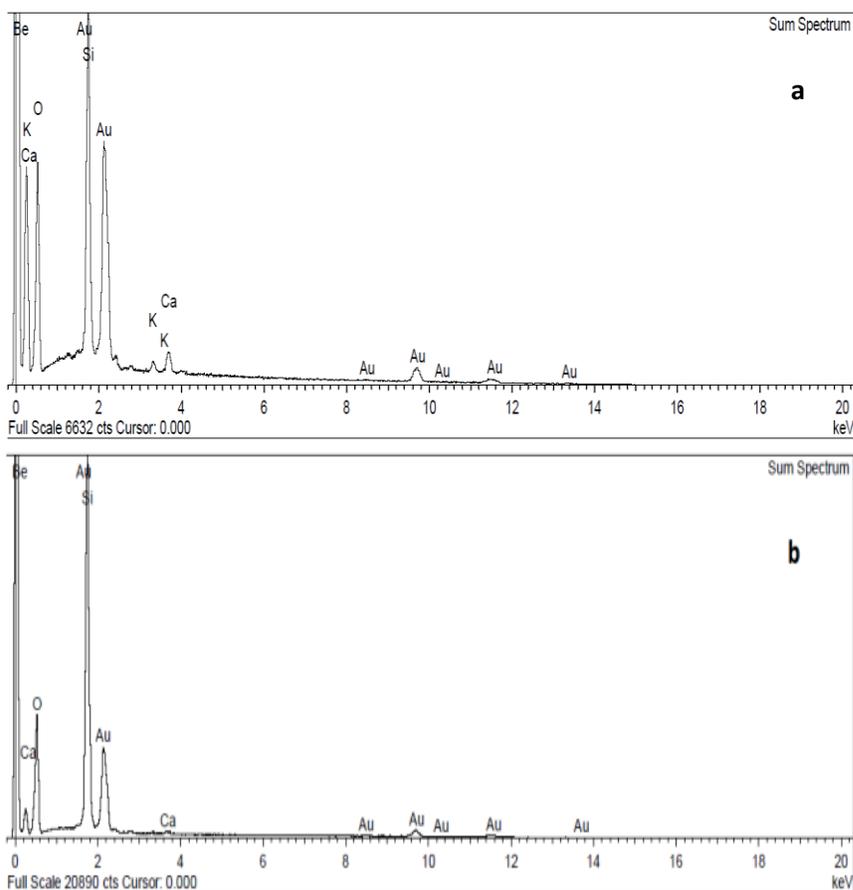


Figura 19: Diagramas EDS da CA a) superfície interna b) superfície externa.

Analisando a Figura 18c, que representa a superfície externa da CA, constata-se que esta apresenta superfície rugosa, organizada com estruturas parecidas com garras e algumas partículas depositadas, corroborando os resultados encontrados por Genieva et al (2008). O mapeamento e diagrama de EDS (Figura 19b) permitiram identificar que estas partículas continham predominantemente cálcio, como também mostrou que carbono, silício, oxigênio estão uniformemente distribuídos, com exceção da região onde se encontram as garras onde foram identificadas quantidades pontuais de carbono, oxigênio, cálcio e silício.

Não foram observadas nas superfícies interna e externa de CA a presença de poros e cavidades.

As Figuras 20(a e b) apresentam como exemplo típico a micrografia do CAP400, onde é possível observar pequenas cavidades (na Figura de maior magnitude), resultantes da saída de compostos voláteis durante o processo de pirólise. Conforme se aumenta a temperatura de pirólise

maior é a formação destas cavidades, como podem ser vistas nas Figuras 20 c- e, relativas aos biocarvões obtidos a 500 e 600 °C, melhor vistas na Figura 20e. Um dado interessante que ocorre na superfície do biocarvão a 400 °C (Figura 20b) é o aparecimento de pontos pretos depositados nas suas cavidades. O mapeamento por EDS mostra que esses pontos contêm carbono, oriundo de produtos carbonáceos residuais da pirólise.

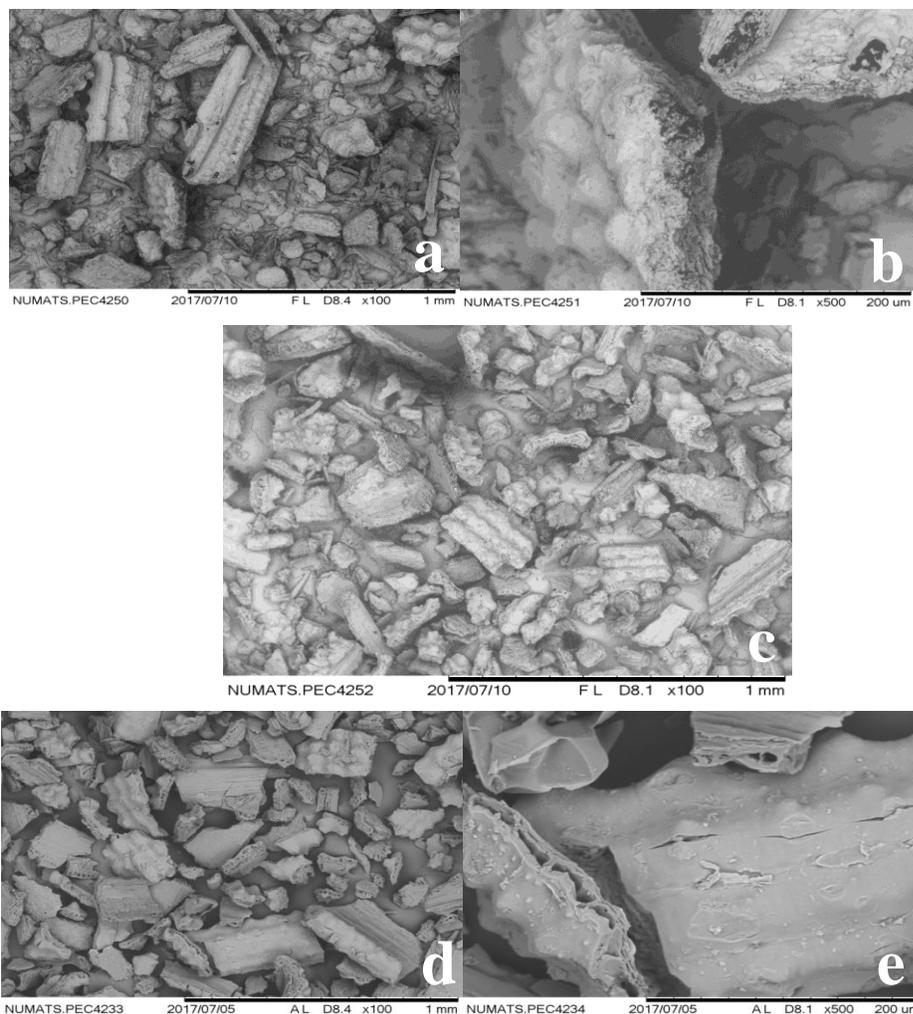


Figura. 20: Micrografias dos biocarvões: (a) CAP400, (b) CAP400 (aumento 500x); (c) CAP500, (d) CAP600 e (e) CAP600 (aumento 500x) para amostras moídas, passantes em peneira de 0,250 mm de abertura.

Os resultados de MEV – EDS corroboram com o resultados do FRX, uma vez que os elementos cujos óxidos foram quantificados por FRX são identificados no diagrama EDS para CA e CAPs (Figuras 19 e 21). É importante enfatizar que o MEV – EDS é uma análise qualitativa e pontual, portanto, óxidos de elementos quantificados por FRX que não aparecem no MEV – EDS,

como no caso do alumínio, provavelmente se devem ao fato de que não estão presentes nas áreas analisadas ou estão em menor quantidade que os outros elementos identificados.

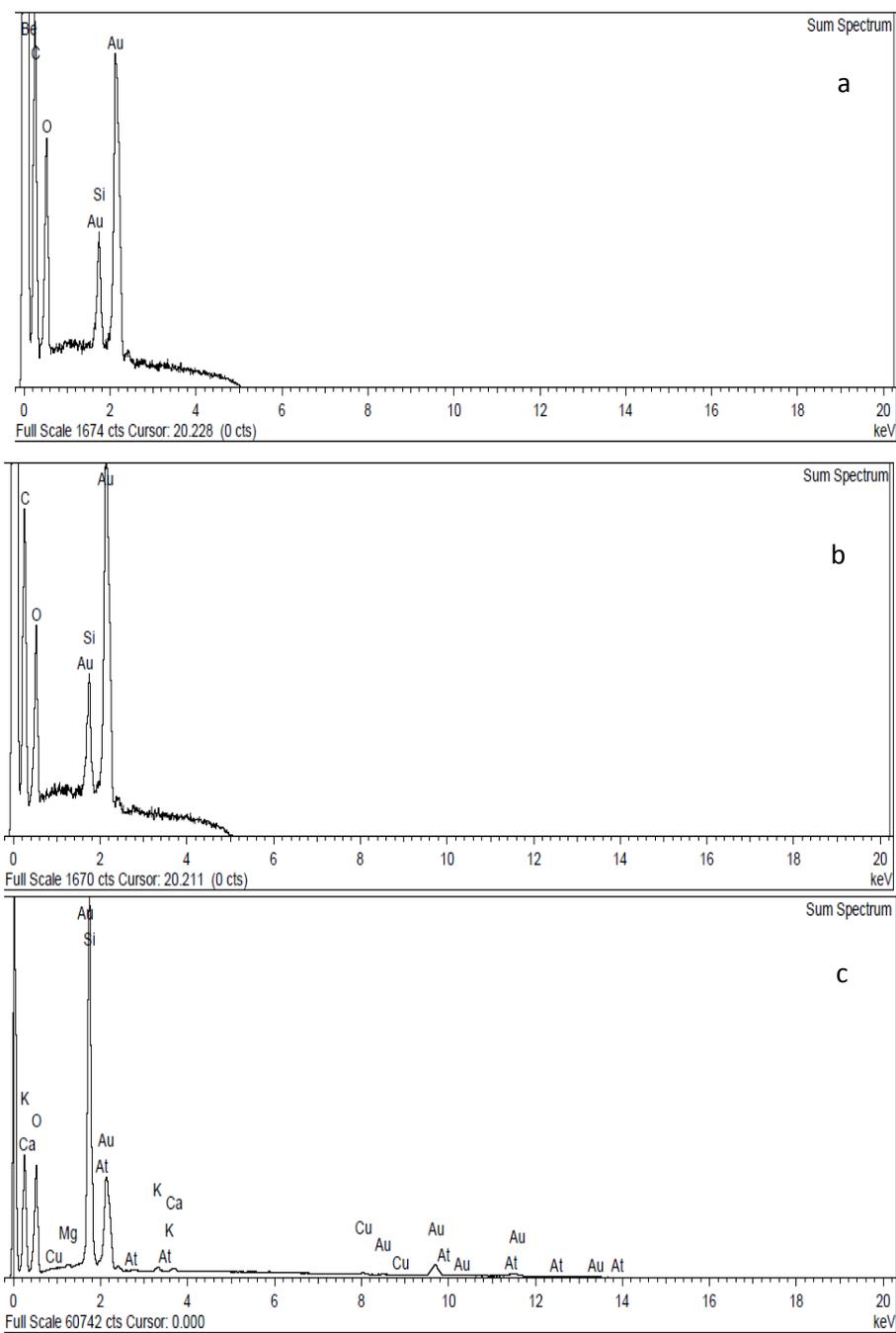


Figura 21: Diagramas EDS dos biocarvões: (a) CAP400, (b) CAP500, (c) CAP600.

O mapeamento por EDS do conjunto dos elementos Si, O e C de CAP600 e deles separadamente são apresentados na Figura 22 como típicos exemplos, onde pode ser visto que o mapeamento de Si e O tem muitas áreas mapeadas semelhantes, ou seja, muitas partes brancas em comum (um exemplo é mostrado em destaque na Figura 22), principalmente na superfície de CA, indicando que a sílica (SiO_2) é seu principal componente óxido.

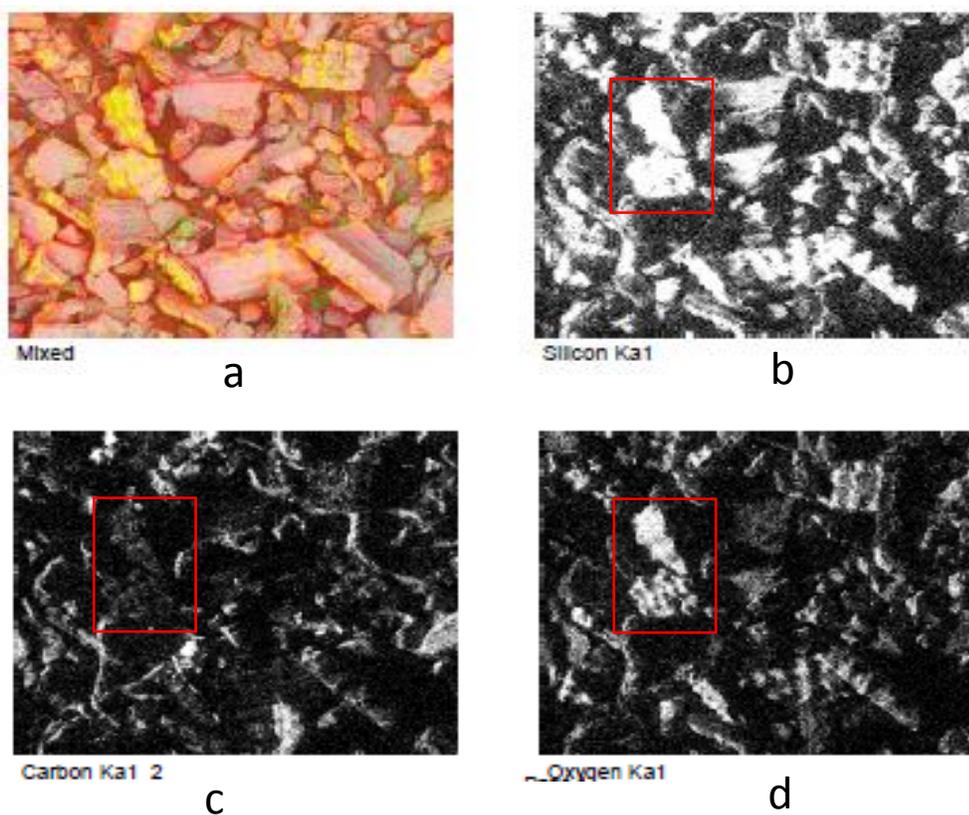


Figura 22: Mapeamento de EDS de CAP600 para os elementos Silício, Oxigênio e Carbono sendo a) a mistura dos três, b) Silício, c) Carbono e d) Oxigênio.

4.2.6 Área Específica BET, tamanho e volume de poros

A Tabela 9 apresenta os resultados de área superficial, volume e diâmetro de poro para a CA e biocarvões obtidos a 400, 500 e 600 °C.

Tabela 9: Resultado da área específica, volume e diâmetro de poro para CA e biocarvões a 400, 500 e 600 °C para amostras moídas passantes em peneira de 0,150 mm de abertura.

Amostra	Área específica (m²/g)	Volume de poro (cc/g)	Diâmetro de poro (nm)
CA	26,346	0,045	4,241
CAP400	18,615	0,033	4,213
CAP500	15,940	0,030	3,060
CAP600	20,272	0,034	3,084

Analisando a Tabela 9, pode-se observar que a CA possui a maior área específica, volume e diâmetro de poros, apesar de suas micrografias da superfície interna e externa (Figura 18) não apresentarem poros e cavidades. Essa aparente contradição na comparação da morfologia observada no MEV com os dados BET deve-se ao fato da análise da área específica da BET da CA ter sido realizada após moagem de até 100 % passante na peneira de abertura de 0,150 mm, enquanto a análise MEV foi feita com CA não moída. Portanto, a área específica medida indica que os poros da CA original são poros internos, que são expostos somente após a moagem e não podem ser vistos na superfície interna e externa de cascas de arroz não moídas.

A área específica de um biocarvão geralmente aumenta após o processo de pirólise devido ao aumento da porosidade (PAETHANOM e YOSHIKAWA, 2012), o que não foi observado nos resultados da Tabela 9, onde os biocarvões apresentaram área específica, volume e diâmetro de poros menores que a CA moída. Provavelmente, o coque formado durante a pirólise deve ter se depositado nos poros, resultando na redução desses parâmetros. Alguns estudos também apresentaram resultados semelhantes (NEVES et al, 2011; PAETHANOM e YOSHIKAWA, 2012; FU et al, 2009; GUERRERO et al, 2008; SHARMA et al, 2001), nos quais a área superficial dos biocarvões diminuiu quando a temperatura foi aumentada. Huang et al (2008) afirmam que as cinzas não contribuem significativamente com a área específica e sua presença pode reduzi-la, pois podem bloquear os poros. Esse fato pode justificar a redução da área específica nos biocarvões em comparação com a CA moída, onde o teor de cinzas é maior.

O fato da área específica do biocarvão a 400 °C (CAP400) ser maior que a 500 °C (CAP500) é devido à geração de poros pela liberação de voláteis produzidos na decomposição do primeiro

tipo de coque formado, que ocorre entre 300 e 400 °C. No entanto, em 500 °C, como a partir de 372 °C um novo tipo de coque é formado, com quantidade máxima formada a 489 °C, este coque, conforme se forma começa a fechar parte dos poros que estavam presentes em CAP400, o que faz com que o CAP500 tenha menor área específica, volume e diâmetro de poros, mostrado na Tabela 9. A 600 °C, já ocorreu uma decomposição térmica parcial do segundo tipo de coque formado até 489 °C. Este fato novamente promove a liberação de voláteis com um aumento no volume total de poros em relação ao CAP500, conforme mostrado na Tabela 9, sendo ligeiramente superior ao do CAP400, mas praticamente com um diâmetro médio equivalente ao do CAP500. Nota-se que o volume de poros do CAP600 se torna praticamente igual ao do CAP400, mas seu diâmetro médio dos poros é menor do que o CAP400. A área específica é diretamente proporcional ao volume de poros e inversamente proporcional ao diâmetro dos poros, e isso explica por que o CAP600 possui uma área de específica maior que a CAP400.

Em relação à adsorção, os valores da área específica, diâmetro e volume de poros mostram que tanto CA quanto os biocarvões podem ser classificados como mesoporosos (CRITTENDEN e THOMAS, 1998). Logo, eles tendem a ser bons adsorventes de moléculas grandes como corantes (MACHADO, 2016; GREGG E SING, 1982), como será visto nos resultados dos ensaios preliminares de adsorção.

4.2.7 Ensaio preliminar de adsorção dos biocarvões

A Figura 23 apresenta a TG/DTG e DTA do corante azul de metileno em N₂. Observa-se com auxílio do primeiro pico endotérmico da DTA, que a perda de água quantificada pela TG é de 10,91 %, ou seja, o corante fornecido pela Sigma Aldrich possui 10,91 % de água. Essa quantidade de água foi considerada no preparo da solução de azul de metileno para os ensaios de adsorção.

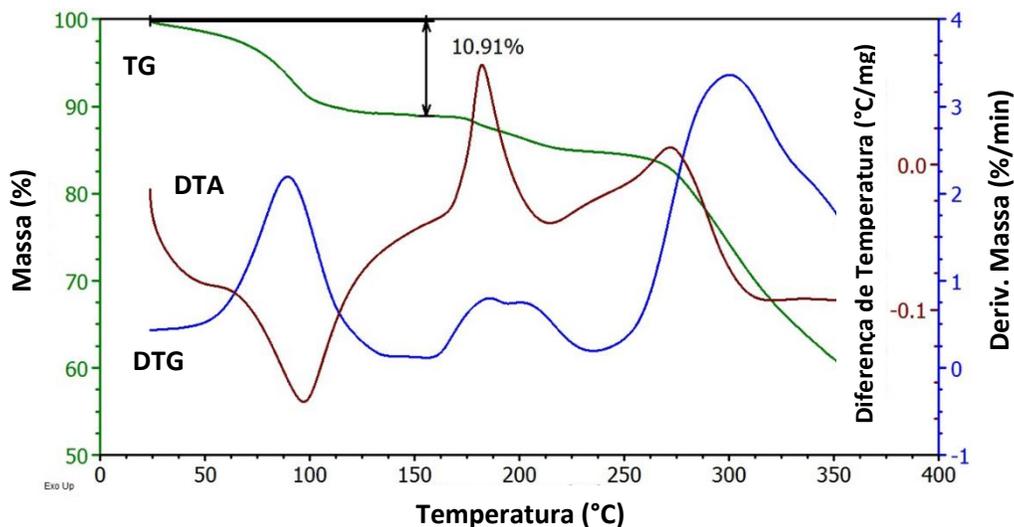


Figura 23: Curvas TG, DTG e DTA de azul de metileno utilizando massa de amostra de 5 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de N₂ de 100 mL/min.

Os resultados preliminares de adsorção do azul de metileno usando biocarvões CAP400, CAP500 e CAP600 são mostrados na Figura 24. Analisando os resultados, que mostram a concentração de azul de metileno residual presente na solução após adsorção, observa-se que o CAP600 apresentou a melhor eficiência de adsorção, pois nas mesmas condições de análise, foi capaz de adsorver uma quantidade significativa de azul de metileno, deixando uma concentração residual de 3,5 mg/L na fase líquida, em comparação com inicialmente existente de 98,7 mg/L.

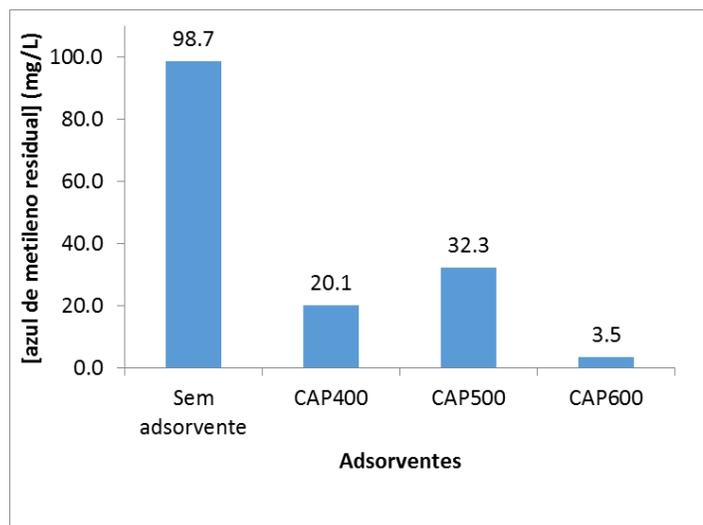


Figura 24: Concentração de azul de metileno residual em solução após adsorção, para cada adsorvente, utilizando massa de amostra de 0,2 g, $C_0 = 100$ mg/L, pH= 9, V = 40 mL, velocidade = 200 rpm, tempo de contato = 24 h e T = 30°C.

Os resultados corroboram com os da área específica, uma vez que o CAP600 é o biocarvão que possui a maior área específica e volume de poros. A alta eficiência de adsorção do CAP600 confirma seu potencial de adsorção visto na análise imediata, que apresentou o maior teor carbono fixo, favorecendo, além das outras boas propriedades morfológicas de adsorção, uma maior adsorção de azul de metileno do que os demais.

A Figura 25 mostra a capacidade de adsorção dos biocarvões em comparação com a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes (20 mg/g). O CAP600 apresentou 95 % dessa capacidade. O CAP400 apresentou maior capacidade de adsorção que CAP500, apesar de ter menor quantidade de carbono fixo. Isso pode ser explicado pelo fato do CAP400 apresentar maior área específica e porosidade do que CAP500, mostrando que o maior teor de carbono fixo do CAP500, em relação ao CAP400, não garante maior vantagem na adsorção. O coque formado durante a pirólise de 400° a 500° C obstrui parcialmente os poros existentes a 400° C, reduzindo a área específica e porosidade do CAP500 e conseqüentemente sua capacidade de adsorção.

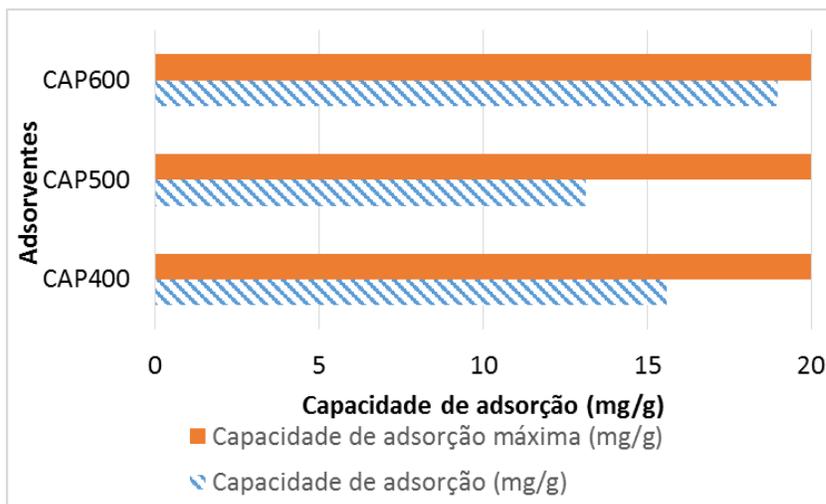


Figura 25: Capacidade de adsorção dos biocarvões para massa de amostra de 0,2 g, $C_0 = 100$ mg/L, $V = 40$ mL, velocidade = 200 rpm, pH = 9, tempo de contato = 24 h e $T = 30^\circ\text{C}$.

Com base nestes resultados de adsorção e das caracterizações, selecionou-se o CAP600 para os testes subsequentes de adsorção sendo o melhor adsorvente dos biocarvões estudados.

4.3 Ensaio de adsorção

4.3.1 Distribuição de tamanho de partícula

A Figura 26 apresenta o resultado de distribuição de tamanho de partícula da amostra CAP600 após moagem em peneira ASTM 325 mesh. Observa-se que a amostra apresenta partículas entre 0,8 e 300 μm sendo que em torno de 70 % da massa passante possui tamanho de partícula menor que 45 μm .

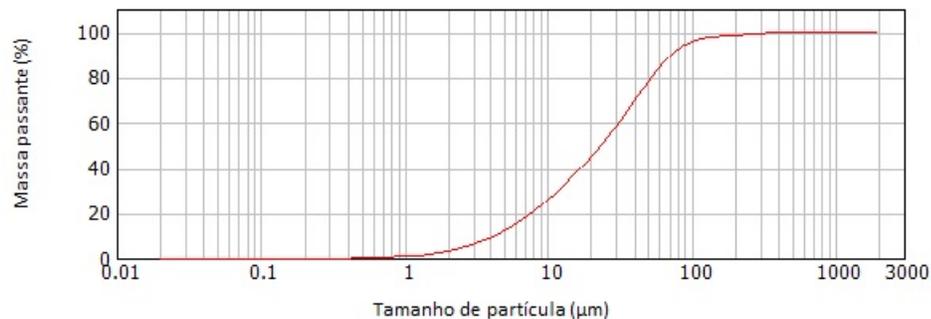


Figura 26: Distribuição do tamanho de partícula de CAP600 moída, passantes em peneira de 0,045 mm de abertura.

4.3.2 Influência e Determinação dos parâmetros de adsorção

Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corantes, como o pH da solução, temperatura e concentração inicial de corante. Os efeitos desses parâmetros devem ser estudados, uma vez que a otimização destes parâmetros ajudarão no processo de tratamento de remoção de corantes em escala industrial (YAGUB et al, 2014).

Sendo assim, inicialmente, foram realizados ensaios com diferentes dosagens de adsorvente, temperatura e velocidade de agitação para determinar as melhores condições dos ensaios de adsorção. O pH foi escolhido por meio do ensaio de potencial zeta.

A concentração inicial de azul de metileno foi determinada baseada em dados da literatura, onde utiliza-se, em média, uma faixa de concentração de 100 a 500 mg/L (HAMEED et al, 2007; HAMEED e AHMAD, 2009; YAGUB et al, 2014; CHEN et al, 2019). Entretanto, observou-se que nas maiores concentrações desta faixa, o tempo de equilíbrio aumenta, chegando até a quadruplicar, conforme trabalho de Hameed et al (2007). Por esta razão e pelo fato da adsorção ser um tratamento terciário que trata efluentes pré-tratados primária e secundariamente possuindo, portanto, carga

orgânica baixa, dentre as concentrações estudadas na literatura adotou-se a mais baixa, 100 mg/L, como concentração inicial de azul de metileno.

4.3.2.1 Efeito do pH

A eficiência da adsorção depende do pH da solução, uma vez que a variação no pH leva à variação no grau de ionização da molécula adsorvida, na carga superficial do adsorvente e na dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos do adsorvente (YAGUB et al, 2014; NANDI et al, 2009).

A capacidade de adsorção e o tipo de sítio ativo da superfície do adsorvente podem ser indicados pelo ponto de carga zero (pH_{pzc}), que é o pH no qual a carga superficial é zero, e é tipicamente usado para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas de uma superfície. Devido à presença do grupo funcional OH^- , a adsorção do corante catiônico é favorecida em $pH > pH_{pzc}$, enquanto a do corante aniônico em $pH < pH_{pzc}$, onde a superfície se torna positivamente carregada (YAGUB et al, 2014).

Yagub et al (2012) constataram que na adsorção de corante catiônico de azul de metileno utilizando biomassa de folha de pinha como adsorvente, a quantidade adsorvida de corante aumenta com o aumento do pH atingindo mais que 70 % de remoção na faixa de pH de 4 a 9. Os autores afirmam que a alta remoção nesta faixa se deve à interação eletrostática entre a carga negativa do adsorvente de folha de pinheiro e a carga positiva do corante catiônico. Em pHs abaixo de 4, ou seja, pHs ácidos, a baixa remoção se deve à presença de íons H^+ que competem com os cátions do corante.

Partindo do mesmo princípio apontado por Yagub et al (2012), foi realizada análise de potencial zeta do adsorvente para verificar em qual faixa de pH ele apresentaria carga negativa. O resultado é mostrado na Figura 27.

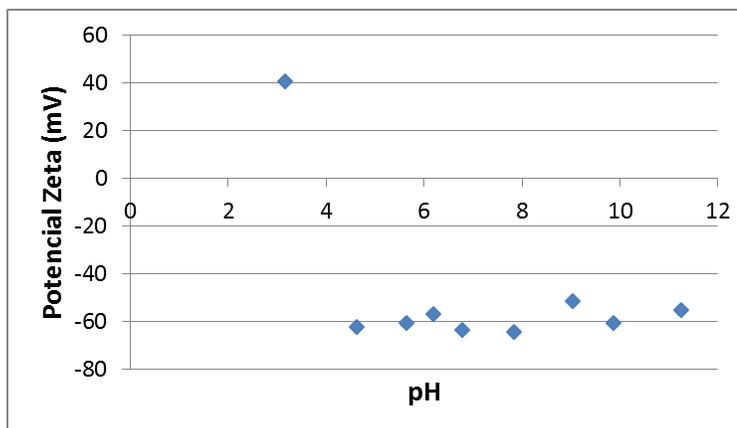


Figura 27: Potencial zeta do CAP600 para massa de amostra de 0,01 g, 30 mL de solução de KCl (0,001 mol/L), T = 30 °C.

Analisando a Figura 27, pode-se constatar que o CAP600 possui carga positiva em pH igual a 3,2 e carga negativa na faixa de 4,6 a 11,2 corroborando com os resultados de Yagub (2012). Nesta faixa, observa-se praticamente mesmo potencial zeta, em torno de -60 mV. Nota-se também que o ponto de carga zero ocorre para pH entre 3,2 e 4.

Resultados semelhantes para adsorção de azul de metileno utilizando óxido de grafeno como adsorvente foram obtidos por Wu et al (2014). O ponto de carga zero do adsorvente foi em pH igual a 3,4 e a carga negativa ocorreu na faixa de pH de 4 a 11 atribuída à dissociação do grupo carboxil (-COOH) da superfície do adsorvente, grupo este que possui carga negativa e por esta razão é o principal grupo responsável pela adsorção de corantes catiônicos (SALLEH et al, 2011).

Com base nos resultados de potencial zeta e no que foi afirmado por Yagub (2014), a adsorção de azul de metileno seria então favorecida utilizando CAP600 como adsorvente em pHs acima de 4. Por esta razão, adotou-se para os ensaios de adsorção o pH = 9, que é o próprio pH da solução de azul de metileno, não havendo necessidade de ajustes de pH e gastos de reagentes.

4.3.2.2 Efeito da dosagem do adsorvente

Outro parâmetro importante para determinação da capacidade de adsorção é a dosagem de adsorvente para uma dada concentração inicial de adsorvato (BULUT e AYDIN, 2006). O efeito da dosagem informa qual a menor quantidade de adsorvente que deve ser utilizada para se obter a maior capacidade de adsorção de um corante sob o ponto de vista econômico (YAGUB, 2014).

Geralmente, a porcentagem de remoção de corante aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente, pois a quantidade de sítios de adsorção na superfície do adsorvente aumentam quanto maior a quantidade do adsorvente (YAGUB, 2014).

A Figura 28 apresenta o resultado do efeito da dosagem do adsorvente CAP600 na adsorção do azul de metileno com erro de 4,85 %.

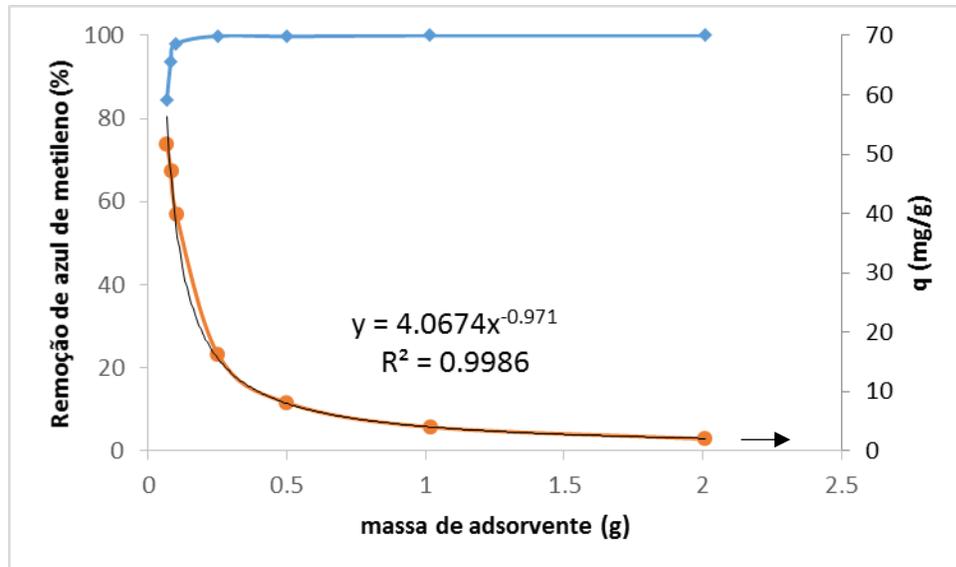


Figura 28: Efeito da dosagem de CAP600 para velocidade de agitação = 150 rpm, pH = 9, tempo de ensaio de 168 h, $C_0 = 100$ mg/L, Volume de solução = 40 mL

Nota-se que a remoção de azul de metileno aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente enquanto a capacidade de adsorção diminui. Isso se deve ao aumento dos sítios disponíveis de adsorção em maiores dosagens de adsorvente contribuindo com o aumento da quantidade de azul de metileno adsorvida, conforme dito anteriormente. A partir da dosagem de 0,1 g de CAP600 atinge-se alta remoção do corante, de 98 a 100 %, entretanto é na dosagem de 0,1 g que se obtém alta capacidade de adsorção do adsorvente e alta remoção do corante simultaneamente. Do ponto de vista econômico, deseja-se a máxima capacidade de adsorção e remoção do corante e o mínimo de adsorvente, então adotou-se esta dosagem para os demais experimentos de adsorção.

Comparando este resultado com os da literatura que utilizam outros adsorventes para remoção do corante azul de metileno (Tabela 10), observa-se que, apesar do CAP600 apresentar melhor resultado de remoção para a mesma faixa de dosagem estudada, este possui capacidade de

adsorção inferior aos adsorventes estudados por Kumar et al (2013) e Bulut e Aydin (2006). Isso pode ser explicado analisando o volume utilizado de solução de corante na adsorção desses adsorventes. Ao utilizar maior volume para a mesma concentração de azul de metileno, a quantidade de adsorvato em solução foi maior que na adsorção do CAP600, logo adsorveu mais para a mesma massa estudada de adsorvente. O CAP600 consegue adsorver 98 % do corante com 0,1 g de adsorvente, a partir dessa dosagem a capacidade adsortiva cai vertiginosamente e a remoção atinge 100 %, conforme Figura 28, indicando que se houvesse mais adsorvato em solução, o CAP600 conseguiria adsorver e sua capacidade adsortiva aumentaria.

Tabela 10: Efeito da dosagem para diferentes biomassas na adsorção de azul de metileno

Adsorvente	D (g)	Ci (mg/L)	V (mL)	R (g/g)	FRe (%)	Q (mg/g)	Referências
Semente de manga bruta (SM)	0,1 – 1,2	100	100	(10/1 – 120/1)	68 – 98	68 – 8,17	Kumar et al (2013)
SM modificada	0,1 – 1,2	100	100	(10/1 – 120/1)	79 – 99,5	79,00 – 8,29	Kumar et al (2013)
Trigo Moído	0,1 -1,2	100	100	(10/1 – 120/1)	78 – 96	78 – 9,6	Bulut e Aydin (2006)
CAP600	0,1 – 1,0	100	40	(25/1 – 250/1)	98 – 100	40 – 2	Este estudo

Onde D é a dosagem de adsorvente, Ci - concentração inicial de corante, V - volume, R - razão adsorvente/adsorvato, FRe – faixa de remoção (%), Q – capacidade adsortiva.

Analisando os mesmos adsorventes para as mesmas razões adsorvente/adsorvato conforme mostrado na Tabela 11, observa-se que CAP600 apresenta praticamente a mesma capacidade adsortiva dos demais adsorventes.

Tabela 11: Capacidade adsortiva para diferentes biomassas na mesma razão adsorvente/azul de metileno

Adsorvente	D (g)	Ci (mg/L)	V (mL)	R (g/g)	Re (%)	Q (mg/g)	Referências
SM (lavada e seca, em pó)	1,2	100	100	(120/1)	98	8,17	Kumar <i>et al</i> (2013)
SM (lavada e seca, em pó)	1,2	100	100	(120/1)	99,5	8,29	Kumar <i>et al</i> (2013)
Trigo moído (lavado e seco, em pó)	1,2	100	100	(120/1)	96	8,0	Bulut e Aydin (2006)
CAP600 (em pó)	0,48	100	40	(120/1)	99,8	8,29	Este estudo

Onde D é a dosagem de adsorvente, Ci - concentração inicial de corante, V - volume, R - razão adsorvente/adsorvato, Re - remoção, Q - capacidade adsortiva.

Apesar do CAP600 apresentar a mesma capacidade adsortiva que biomassas sem pré-tratamento, quando comparado com carvões ativados e casca de arroz *in natura* obteve resultados superiores, conforme Tabela 12. Nas razões adsorvente/adsorvato de 25/1 e 58/1, CAP600 apresentou maior capacidade adsortiva que a casca de arroz e os carvões ativados mostrando que somente com a pirólise há melhor adsorção, não necessitando de ativação seja química ou térmica, sendo mais favorável econômica e ambientalmente como adsorvente.

Tabela 12: Comparação da capacidade adsorptiva de CA, CAP600 e carvões ativados de biomassa considerando a mesma razão adsorvente/adsorvato

Adsorvente	Razão adsorvente		Referências
	/adsorvato (g/g)	Q (mg/g)	
Casca de arroz (+60 e -80 mesh)	25/1	37,5	Vadivelan e Kumar (2005)
Carvão ativado de fibra kenaf (ativação química)	25/1	18,2	Mahmoud et al (2012)
CAP600 (em pó)	25/1	40,0	Este estudo
Casca de arroz (+60 e -80 mesh)	57/1	13,0	Vadivelan e Kumar (2005)
Carvão ativado de casca de arroz (90 µm) (ativação química e térmica)	58/1	8,6	Kannan e Sundaram (2001)
CAP600 (em pó)	58/1	16,8	Este estudo

4.3.2.3 Efeito do tempo de contato e temperatura

O efeito da temperatura e do tempo de contato são outros parâmetros importantíssimos para o processo de adsorção, visto que afetam diretamente a capacidade de adsorção do adsorvente. Geralmente, quanto maior o tempo de contato, maior é a quantidade adsorvida do adsorvato (HAMEED et al, 2007; DEMIRBAS, 2009; HAMEED e AHMAD, 2009; YAGUB et al, 2014; CHEN et al, 2019). Em relação à temperatura, quando a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura, a adsorção é considerada um processo endotérmico. Isto se deve ao aumento da mobilidade das moléculas do corante e do número de sítios ativos para a adsorção. Já quando a quantidade adsorvida diminui com o aumento da temperatura, caracterizando o processo exotérmico, a força de adsorção entre as espécies do corante e os sítios ativos da superfície do adsorvente diminui justificando a diminuição na quantidade adsorvida (YAGUB et al, 2014; SALLEH et al, 2011).

A Figura 29 mostra o gráfico da quantidade de corante adsorvido em função do tempo de contato para diferentes temperaturas e a Tabela 13 mostra a função matemática e erro estimado para cada temperatura.

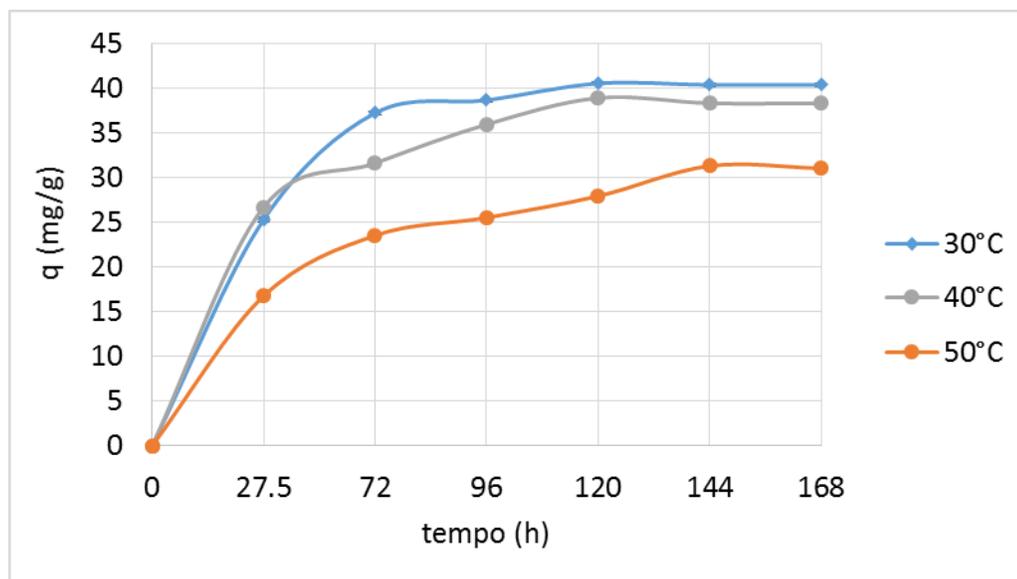


Figura 29: Efeito do tempo de contato e temperatura na adsorção de azul de metileno ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $V = 40\text{mL}$, massa de CAP600 = 0,1 g, $\text{pH} = 9$)

Tabela 13: Expressão $q = f(t)$, coeficiente de correlação e erro estimado dos dados da Figura 24

Temperatura	q (mg/g)	R^2	$\Delta q(\%)$
30°C	$q = 4 \times 10^{-5}t^3 - 0,0103t^2 + 1,0012t + 4,8157$	1	8,6
40°C	$q = 2 \times 10^{-5}t^3 - 0,0052t^2 + 0,493t + 17,573$	1	4,3
50°C	$q = 3 \times 10^{-5}t^3 - 0,0076t^2 + 0,6961t + 4,1512$	0,9928	9,7

Analisando a Figura 29 quanto à cinética, observa-se que inicialmente, para todas as temperaturas, a adsorção é rápida e prossegue em ritmo mais lento até atingir a saturação no equilíbrio. Observa-se que a quantidade de corante adsorvido aumenta com o tempo de contato para todas as temperaturas, permanecendo constante a partir do tempo de equilíbrio de 120 h para

30 e 40 °C e 144 h para 50 °C. A partir deste tempo, a quantidade do corante que desorve do adsorvente está em um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade do corante que é adsorvida pelo CAP600. Essa quantidade de corante adsorvida no tempo de equilíbrio reflete a capacidade de adsorção máxima do adsorvente nessas condições operacionais (HAMEED et al, 2007).

Mahmoud et al (2012) produziram carvão a partir da fibra de “kenaf” ativada quimicamente com HCl, com tamanho de partícula na faixa de 500-1000 μm e área específica de 346,57 m^2/g . No estudo da adsorção para azul de metileno utilizando razão adsorvente/adsorvato de 25/1, velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 30 °C obtiveram como resultado de tempo de equilíbrio, 24 h. O CAP600 nas mesmas condições experimentais obteve 120 h. O fato do tempo de equilíbrio do CAP600 ter sido 5 vezes maior que o do carvão da fibra de “kenaf” pode ser explicado pela sua área específica, 16 vezes maior que a do CAP600.

Em relação à temperatura, na maioria dos casos, a adsorção é desfavorecida pelo aumento da temperatura, caracterizando este processo de adsorção como exotérmico. Isso pode ser justificado como relatado por Iqbal e Ashiq (2007): a solubilidade do corante é aumentada em temperaturas mais altas e as interações adsorvente-adsorvato diminuem resultando também em diminuição na adsorção. Isso também significa que as etapas de desorção aumentam em temperatura mais alta que a adsorção indicando que esta adsorção é reversível.

Analisando a Tabela 14, observa-se que os adsorventes de biomassa e carvões ativados apresentam comportamento endotérmico na adsorção de azul de metileno mostrando que o aumento de temperatura não diminui as interações adsorvente-adsorvato desses materiais. Por outro lado, CAP600 apresentou comportamento exotérmico. Uma possível justificativa para isso pode ser o fato deste, por ser proveniente da pirólise, possuir uma composição química diferente dos demais que permita interações adsorvente-adsorvato mais sensíveis ao aumento da temperatura. O carvão estudado por Iqbal e Ashiq (2007), por exemplo, que passou por processo de pirólise, mas não foi ativado apresentou o mesmo comportamento exotérmico ratificando o ocorrido com o CAP600.

É importante salientar que a confirmação de processo é exotérmico será feito por meio do cálculo da entalpia no item parâmetros termodinâmicos que será visto posteriormente

Outro ponto importante, é o fato deste processo de adsorção ser exotérmico e reversível, indica a presença de adsorção física conforme explicado no item 2.3.1. Além disso, Chen et al (2019) afirmam também que em adsorventes com área superficial baixa e pequeno volume de poro, como as do CAP600, há o predomínio da adsorção física. Entretanto, como o tempo de equilíbrio foi alto, mostrando adsorção lenta, isto indica que não somente a adsorção física, que é uma adsorção rápida (RUTHVEN, 1984), esteja presente, mas também a adsorção química mesmo que em menor intensidade. O tipo de adsorção só poderá ser melhor evidenciado por meio dos modelos cinéticos e de equilíbrio que serão vistos também posteriormente.

Tabela 14: Efeitos térmicos na adsorção de azul de metileno para adsorventes de biomassas e carvões ativados

Adsorvente	Faixa de temperatura (°C)	Tipo de processo	Referências
Casca de alho	30-50	Endotérmico	Hameed e Ahmad (2009)
Trigo moído	30-50	Endotérmico	Bulut e Aydin (2006)
Folhas de pinha	40-60	Endotérmico	Yagub et al (2012)
Carvão ativado de Fibra kenaf (ativação química)	30-50	Endotérmico	Mahmoud et al (2012)
Carvão ativado comercial	20-60	Endotérmico	Karaca et al (2008)
Carvão ativado de bambú	30-50	Endotérmico	Hameed et al (2007)
Casca de arroz	30-50	Endotérmico	Sharma <i>et al</i> (2010)
Cinzas de casca de arroz	30-50	Endotérmico	Sharma <i>et al</i> (2010)
Carvão Lavado e seco	25-45	Exotérmico	Iqbal e Ashiq (2007)
CAP600	30-50	Exotérmico	Este estudo

4.3.2.4 Efeito da velocidade de agitação

Por fim, o último parâmetro avaliado foi a velocidade de agitação. Esta influencia o fenômeno de adsorção por meio da distribuição do soluto no seio da solução e na formação do filme estagnado que circunda as partículas do adsorvente impactando diretamente na cinética da adsorção.

De acordo com Nandi et al (2009), a remoção de um corante catiônico utilizando caulim como adsorvente aumentou de 79 para 87 % quando aumentada a velocidade de agitação de 600 a 1000 rpm. Segundo os autores, o aumento da velocidade de agitação reduziu a camada limite do filme estagnado e conseqüentemente aumentou o coeficiente de transferência de massa do filme na difusão externa.

Com base nestes resultados, foram testadas três velocidades de agitação com o intuito de determinar em qual delas a camada limite do filme estagnado é reduzida aumentando a eficiência de adsorção. O resultado é mostrado na Figura 30 e possui erro de 4,8 %.

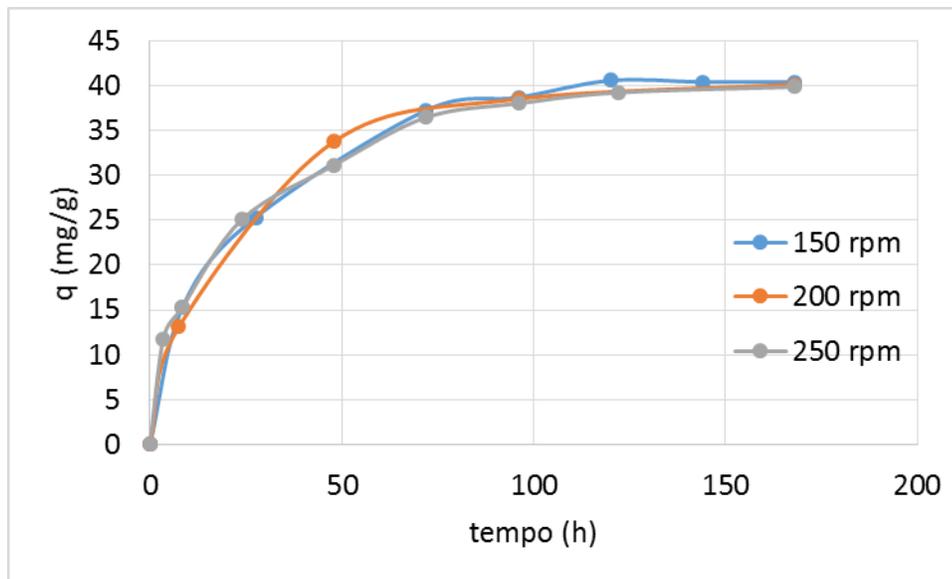


Figura 30: Efeito da velocidade de agitação para pH = 9, $C_0 = 100$ mg/L, massa de adsorvente = 0,1g, T = 30°C.

Observa-se pela Figura 30, que o comportamento cinético para as três velocidades estudadas foi o mesmo, ou seja, ao aumentar a velocidade de agitação de 150 para 250 rpm, não houve redução da camada do filme estagnado e nem aumento na remoção do corante como nos estudos de Nandi et al (2009).

As velocidades de agitação estudadas não influenciaram na adsorção indicando que a primeira etapa do modelo cinético referente ao transporte do adsorvato até a interface do filme foi superada, ou seja, nas velocidades estudadas o adsorvato já se encontra no filme que circunda o adsorvente. Resultado semelhante foi obtido por Karaca et al (2008) na adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado comercial.

Sendo assim, adotou-se para os ensaios de adsorção a menor velocidade de agitação, 150 rpm.

4.3.3 Equilíbrio

4.3.3.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção de equilíbrio são de extrema importância na concepção de sistemas de adsorção. Em geral, a isoterma de adsorção descreve como o adsorvato interage com adsorvente e, portanto, é fundamental para otimizar o uso de adsorventes (BULUT e AYDIN, 2006).

A Figura 31 apresenta o resultado da isoterma de adsorção de azul de metileno utilizando CAP600. O formato apresentado pela curva mostra que esta adsorção é extremamente favorável conforme descrito na seção 2.3.2.1.

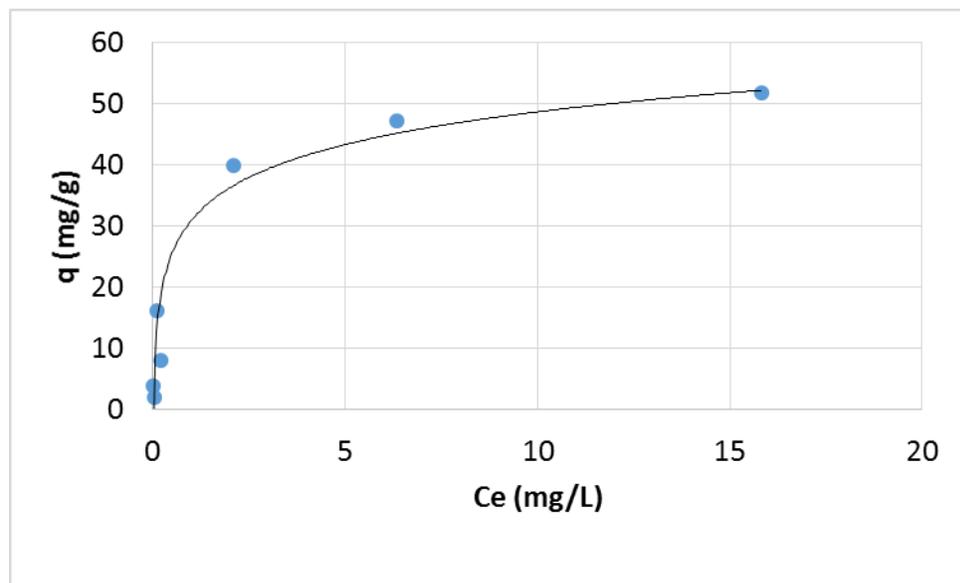


Figura 31: Capacidade de adsorção de azul de metileno utilizando CAP600 em função da concentração de equilíbrio para $C_0 = 100$ mg/L, $T = 30^\circ$ C, velocidade de agitação = 150 rpm, tempo de contato = 168 h..

As Figuras 32 e 33 apresentam as isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Observa-se que a isoterma de Langmuir é a que melhor representa estatisticamente este sistema de adsorção apresentando R^2 acima do intervalo de confiança de 0,95 (KANNAN E SUNDARAM, 2001), sendo 0,99 contra 0,84 de Freundlich. Esta boa correlação da isoterma de Langmuir mostra que a superfície do adsorvente tem distribuição homogênea dos sítios ativos, ou seja, cada molécula de corante / biocarvão CAP600 tem igual energia de ativação de

adsorção, a adsorção ocorrendo na monocamada (BULUT E AYDIN, 2006; HAMMED et al, 2007). O fato da adsorção ocorrer em monocamada aponta para a presença da adsorção química confirmando o que foi dito anteriormente de que era muito provável que as adsorções química e física ocorriam simultaneamente neste processo.

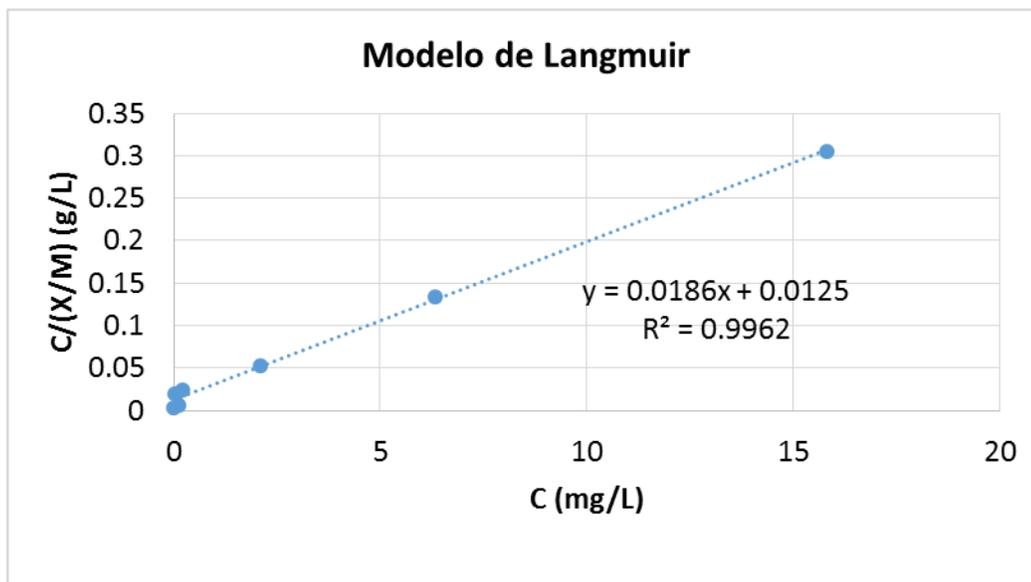


Figura 32: Isoterma de Langmuir para CAP600 na adsorção de azul de metileno

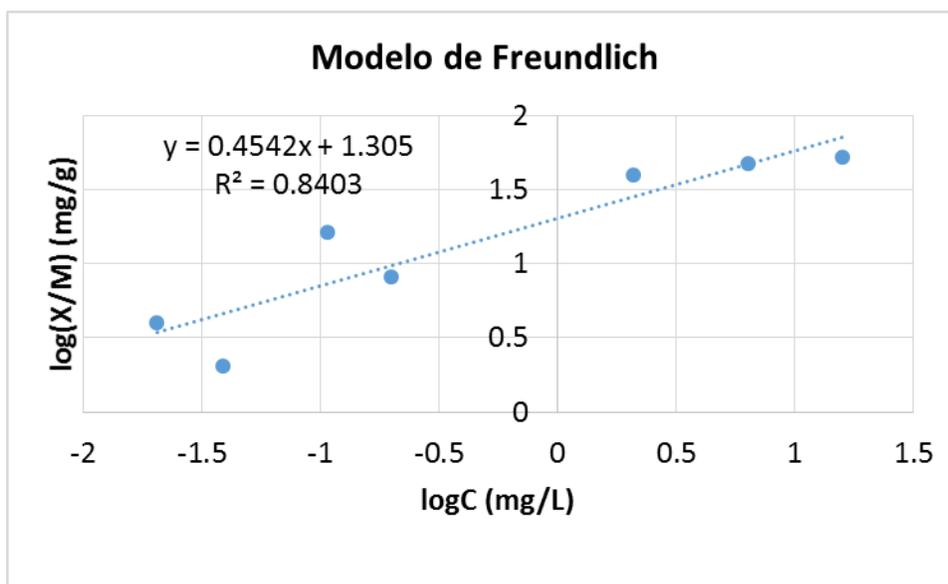


Figura 33: Isoterma de Freundlich para CAP600 na adsorção de azul de metileno

A Tabela 15 apresenta os principais parâmetros obtidos a partir dos resultados desses dois modelos de isotermas.

Tabela 15: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

T (°C)	Constantes das isotermas de Langmuir				Constantes das isotermas de Freundlich		
	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2	k_f (mg/g)(L/g)	1/n	R^2
30	53,76	1,488	0,0065	0,996	20,18	0,4545	0,840

De acordo com a Tabela 15, pelo modelo de Langmuir o CAP600 possui capacidade de adsorção máxima de 53,76 mg/g e R_L entre 0 e 1 indicando adsorção favorável conforme seção 2.3.2.1. Este resultado de capacidade adsorptiva máxima obtido por Langmuir ficou muito próximo da capacidade máxima obtida experimentalmente de 51,7 mg/g.

O modelo de Freundlich não será base de comparação para este estudo por não representar bem a adsorção do CAP600 em virtude do R^2 estar abaixo do intervalo de confiança. Apesar disso, sua constante K_f que mostra a força da relação entre adsorvato e adsorvente possui valor de 20,18, um valor alto quando comparado com outros adsorventes como os estudados por Vadivelan e Kumar (2005); Chen et al (2019); Kannan e Sundaram (2001), mostrando que CAP600 possui mais facilidade de adsorção com azul de metileno que os demais. O modelo também apresenta 1/n igual a 0,4545 indicando adsorção favorável.

Comparando o resultado do CAP600 com os da casca de arroz, seus derivados e carvão ativado comercial como adsorventes (Tabela 16), observa-se que CAP600 apresenta maior capacidade adsorptiva máxima que a casca de arroz, cinza de casca de arroz e da mistura pirolisada lodo e casca de arroz. Entretanto, possui capacidade adsorptiva inferior aos carvões ativados de casca de arroz e comercial, visto que no modelo de Langmuir a área específica está diretamente relacionada à capacidade de adsorção, e estes carvões por possuírem maior estrutura porosa devido à ativação apresentam maior capacidade de adsorção.

O CAP600 apresenta maior valor de b dentre os demais adsorventes, incluindo os carvões ativados, mostrando que este adsorvente possui mais forte interação com as moléculas de azul de metileno.

Tabela 16: Comparação da capacidade adsorptiva máxima de CAP600 com adsorventes derivados de casca de arroz.

Adsorvente	T (°C)	Constantes da isoterma de Langmuir				Referência
		Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²	
CAP600	30	53,76	1,488	0,006	0,996	Este estudo
Casca de arroz	32	40,59	0,138	-	0,985	Vadivelan e Kumar (2005)
Cinzas de casca de arroz	30	42,46	0,330	0,070	0,999	Chandrasek e Pramada (2006)
Lodo+casca de arroz pirolisados	25	22,59	0,024	-	0,997	Chen et al (2019)
Carvão ativado de casca de arroz (ativação físico- química)	30	343,50	0,358	0,002	0,997	Kannan e Sundaram (2001)
Carvão ativado de casca de arroz(ativação química)	30	413,20	0,798	0,003	0,998	Lin et al (2013)
Carvão ativado comercial	30	980,30	0,479	0,001	0,997	Kannan e Sundaram (2001)

Comparando agora o resultado do CAP600 somente com produtos de pirólise de biomassa, ou seja, biocarvões (Tabela 17), observa-se que CAP600 possui capacidade máxima de adsorção bem superior ao demais.

Tabela 17: Comparação da capacidade adsorptiva máxima de CAP600 com outros biocarvões para adsorção de azul de metileno.

Adsorvente	Temperatura de Pirólise (°C)	Temperatura da adsorção (°C)	Q _{max} (mg/g)	R ²	Referência
Eucalipto	400	40	2,06	0,990	Sun et al. (2013)
Casca de palmeira	400	40	2,66	0,986	Sun et al. (2013)
Fibra kenaf	1000	30	18,18	0,998	Mahmoud et al. (2012)
Lodo+casca de arroz pirolisados	500	25	22,59	0,997	Chen et al (2019)
CAP600	600	30	53,76	0,996	Este estudo

4.3.4 Cinética

A natureza do processo de adsorção dependerá de características físicas ou químicas do adsorvente e também nas condições sistema.

A maioria dos estudos de adsorção de azul de metileno utilizando biocarvão como adsorvente usam modelos cinéticos de pseudoprimeira e segunda ordens e modelo difusional intrapartícula, como pode ser visto na Tabela 18. Sendo assim, esses foram os principais modelos aplicados para análise dos resultados.

Tabela 18: Modelos cinéticos utilizados na adsorção de azul de metileno por biocarvão

Adsorvente	Modelo Cinético *	Referência
Eucalipto	PPO,PSO	Sun et al. (2013)
Fibra Kenaf (ativada quimicamente)	PPO,PSO,DI	Mahmoud et al. (2012)
Casca de palmeira	PPO,PSO	Sun et al. (2013)
Lodo+casca de arroz pirolisados	PPO, PSO,DI	Chen et al (2019)
Casca de alho	PPO,PSO	Hameed e Ahmad (2009)
Casca de arroz	PPO,PSO,DI,DE	Vadivelan e Kumar (2005)

*PPO – pseudoprimeira ordem, PSO – pseudosegunda ordem, DI – difusão intrapartícula, DE-difusão externa

4.3.4.1 Modelos reacionais

As Figuras 34 e 35 apresentam os gráficos de pseudoprimeira e segunda ordens e a Tabela 19 apresenta os respectivos parâmetros destes modelos.

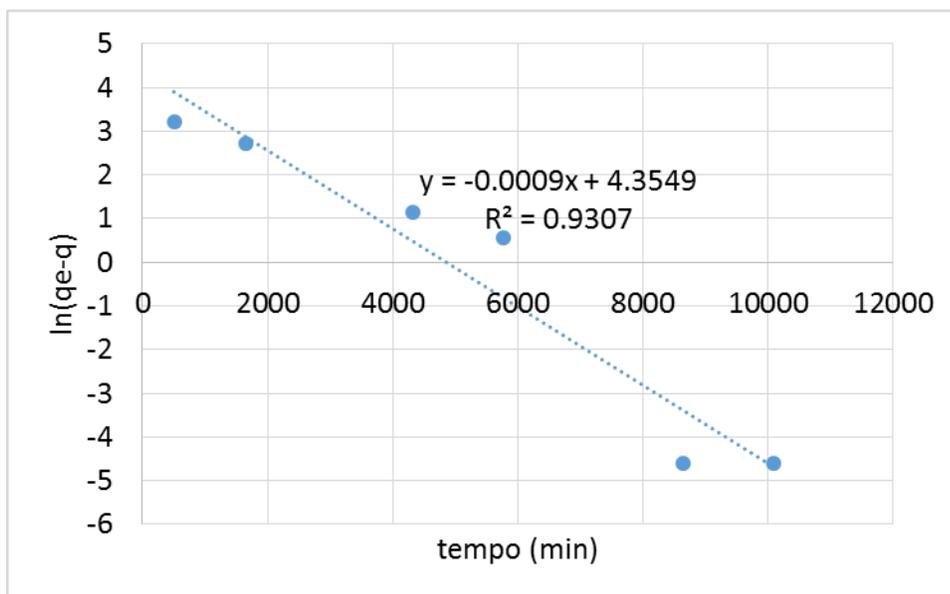


Figura 34: Modelo de Pseudoprimeira ordem para CAP600 na adsorção de azul de metileno utilizando massa de amostra de 0,1 g, T= 30 °C, velocidade de agitação = 150 rpm.

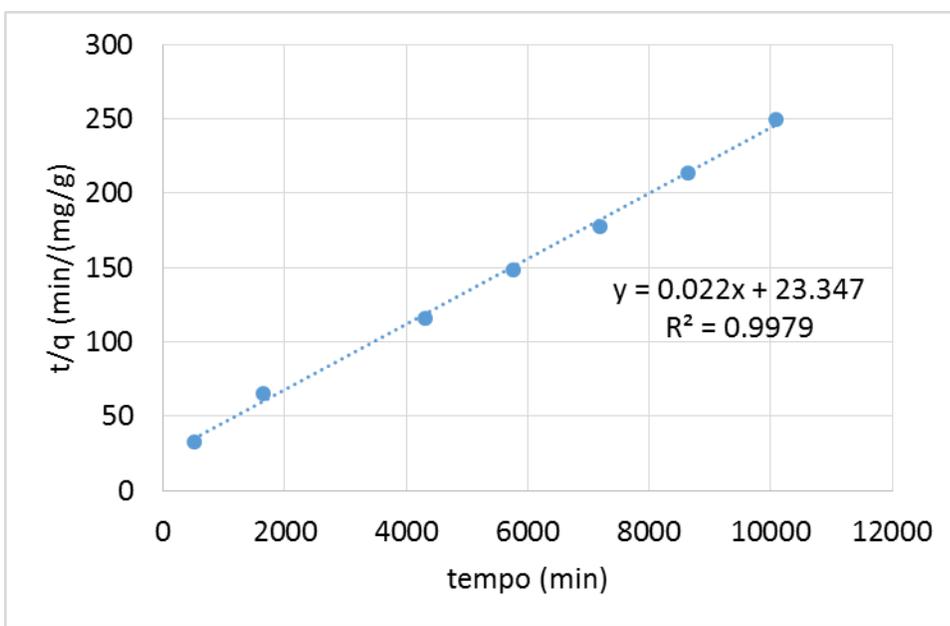


Figura 35: Modelo de Pseudosegunda ordem para CAP600 na adsorção de azul de metileno utilizando massa de amostra de 0,1 g, T= 30 °C, velocidade de agitação = 150 rpm.

Tabela 19: Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e segunda ordens.

Adsorvente	Cinética de Pseudoprimeira					Cinética de Pseudossegunta			
	Ordem					Ordem			
	Qe_{exp} (mg/g)	Qe_{ajust} (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Δq (%)	Qe (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	Δq (%)
CAP600	40,0	77,85	0,0009	0,931	116	45,4	0,02	0,998	4,2

De acordo com Hammed et al (2007) quanto mais alto o valor de R^2 e mais baixo o valor do erro, melhor o ajuste ao modelo. Sendo assim, o modelo cinético de pseudosegunda ordem é o que melhor representa a cinética de adsorção de azul de metileno para o CAP600. Este apresentou o q_e ajustado bem próximo ao q_e experimental, menor erro, 4,2 % contra 116 % do pseudoprimeira ordem e maior R^2 , 0,998 contra 0,931 do outro.

A Tabela 20 mostra de forma comparativa os coeficientes de correlação para cada modelo cinético aplicado para diferentes adsorventes. Observa-se que tanto para a adsorção em estudo quanto para os resultados da literatura, o modelo de pseudosegunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção corroborando o que foi mencionado por Vadivelan e Kumar (2005). Segundo os autores, este modelo tem sido amplamente utilizado para sistemas de adsorção devido a sua boa representação dos dados experimentais para a maior parte dos adsorventes. Yagub et al (2014) acrescentam ainda que o modelo de pseudossegunta ordem apresenta bom ajuste aos modelos reacionais na maior parte dos processos de adsorção envolvendo corantes.

Tabela 20: Comparação dos modelos cinéticos utilizados por diferentes adsorventes na adsorção de azul de metileno

Adsorvente	Cinética de Pseudoprimeira Ordem	Cinética de Pseudossegunda Ordem	Referência
	R ²	R ²	
CAP600	0,931	0,998	Este estudo
Casca de alho (100mg/L)*	0,980	0,950	Hameed e Ahmad (2009)
Casca de arroz (100mg/L)	0,993	0,996	Vadivelan e Kumar (2005)
Lodo+casca de arroz pirolisados (100mg/L)	0,819	0,997	Chen et al (2019)
Fibra kenaf (100mg/L)	0,971	0,999	Mahmoud et al. (2012)
Eucalipto (15mg/L)	0,9144	0,994	Sun et al. (2013b)
Casca de palmeira (15mg/L)	0,954	0,979	Sun et al. (2013b)

*() Concentração inicial de azul de metileno

O modelo de pseudoprimeira ordem assume que a adsorção é física (SUN et al, 2013), já o modelo de pseudossegunda ordem assume que o processo de adsorção pode ser controlado pela quimissorção envolvendo forças de ligação através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (SALLET et al, 2011; CHEN et al, 2019). Sendo assim, pode-se confirmar mais uma vez que a adsorção química está presente no processo de adsorção em estudo

e essa quimissorção provavelmente ocorre pela presença dos grupos funcionais polares da lignina, que incluem os de álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, fenólicos, hidróxidos e éteres, como agentes de ligação química (VADIVELAN E KUMAR, 2005).

4.3.4.2 Modelo difusional

Analisando o gráfico da Figura 36 que apresenta o resultado do modelo difusional intrapartícula com erro de 5,2 %, observa-se que há duas etapas lineares, sendo a primeira correspondente à difusão intrapartícula e a segunda ao estágio de equilíbrio. Resultado semelhante foi obtido por Chen et al (2019) na adsorção de azul de metileno pela mistura lodo e casca de arroz pirolisados, onde atribuiu-se que a difusão intrapartícula tenha desacelerado no equilíbrio em virtude das baixas concentrações do corante em solução.

Nota-se também que a primeira parte linear da curva não passa pela origem indicando que a difusão intrapartícula não é a única etapa presente no processo difusional da adsorção, conforme explicado na seção 2.3.3.2.1. Sendo assim, pode-se dizer que a adsorção é representada pela difusão intrapartícula e pela difusão externa.

Mahmoud et al (2012) na adsorção de azul de metileno fibra kenaf chegaram à mesma conclusão. Os autores obtiveram como resultado gráfico uma reta que não passava pela origem. Concluíram então que esse desvio se devia à diferença na taxa de transferência de massa nos estágios inicial e final de adsorção e que a difusão intrapartícula não era a única etapa presente na adsorção.

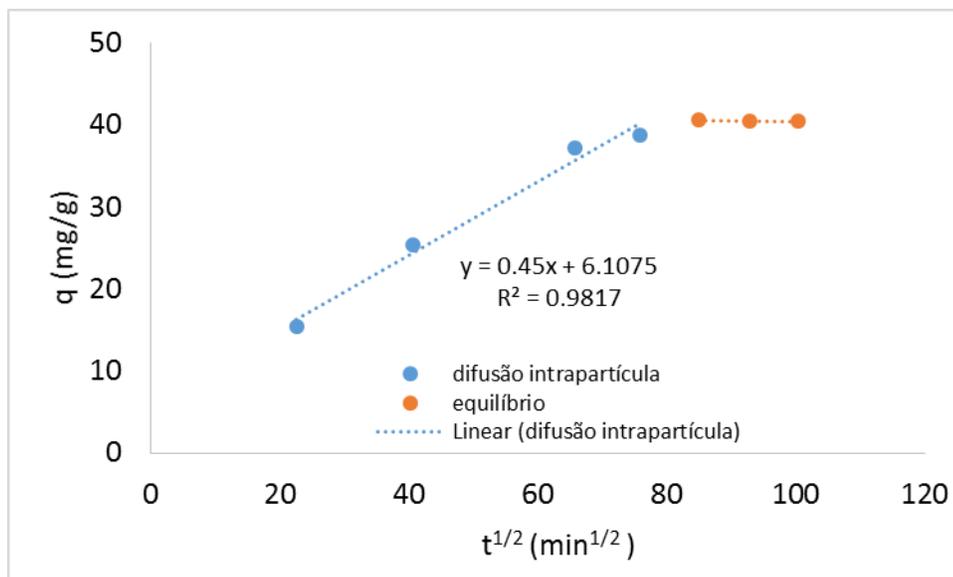


Figura. 36: Difusão intrapartícula para CAP600 na adsorção de azul de metileno utilizando massa de amostra de 0,1 g, $T = 30$ °C, velocidade de agitação = 150 rpm.

4.3.5 Parâmetros Termodinâmicos

A Figura 37 apresenta o gráfico da equação de van't Hoff de onde foram retirados os parâmetros termodinâmicos, para a adsorção de azul de metileno por CAP600, apresentados na Tabela 21.

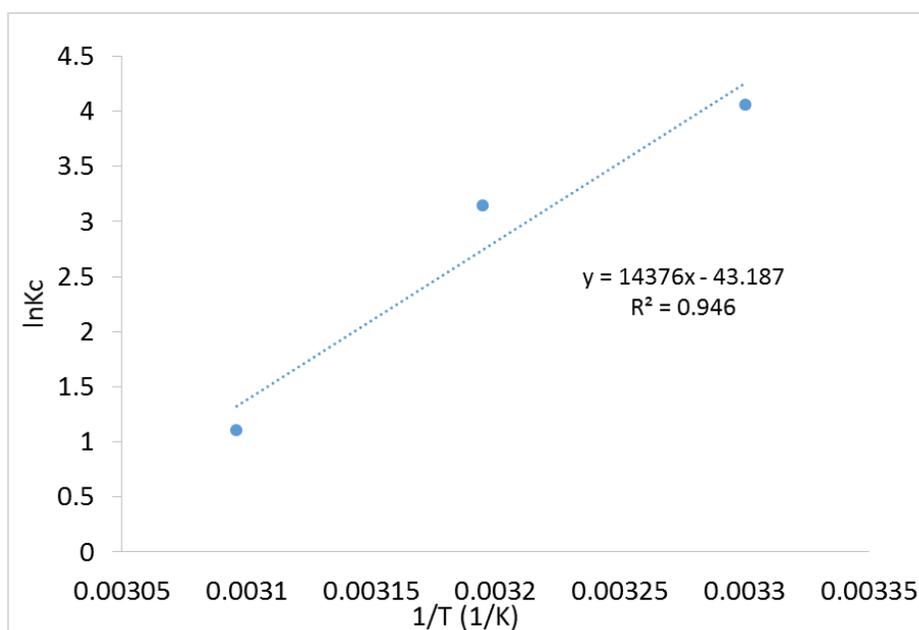


Figura 37: Gráfico de van't Hoff para CAP600 na adsorção de azul de metileno.

Tabela 21: Parâmetros termodinâmicos de CAP600 e outros adsorventes na adsorção de azul de metileno.

Adsorvente	ΔG° (KJ/mol)				ΔS° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	Referência
	303 K	313 K	318 K	323 K			
CAP600	-10,23	-8,19	-	-2,98	-0,36	-119,52	Este estudo
Casca de arroz	-09,95	-11,05	-	-12,14	109,66	23,28	Sharma et al (2010)
Cinzas de casca de arroz	-11,15	-12,16	-	-13,16	100,52	19,31	Sharma et al (2010)
Carvão	-44,67	-44,30	-43,72	-	0,0099	-47,66	Iqbal e Ashiq (2007)

O resultado de ΔH° para CAP600 confirma que o processo de adsorção é exotérmico como já comentado em 2.3.4, uma vez que apresenta valor menor que zero. Além disso, sua magnitude também comprova a presença da adsorção química, visto que encontra-se dentro da faixa prevista para este tipo de adsorção (de 80 a 800 KJ/mol). Resultado semelhante foi encontrado por Iqbal e Ashiq (2007), conforme pode ser visto na Tabela 21, entretanto os autores afirmam que o módulo de ΔH° acima de 40 KJ/mol já caracteriza a quimissorção sendo esta a natureza da adsorção que predomina no seu processo. De forma contrária, os ΔH s da adsorção de casca de arroz e suas cinzas são positivos, caracterizando processo endotérmico e suas magnitudes apontam para a fisissorção (SHARMA et al, 2010). A explicação para que os adsorventes oriundos da mesma matéria-prima que CAP600 terem apresentado esse comportamento térmico, deve-se ao fato do que já foi mencionado anteriormente, ou seja, após pirólise a composição química do adsorvente muda e possui outra interação com o adsorvato. O carvão de Iqbal e Ashiq (2007) que sofreu pirólise e não foi ativado obteve o mesmo efeito exotérmico que CAP600 corroborando esta justificativa.

Em relação ao ΔG° , analisando a Tabela 21, observa-se que para CAP600 ocorre um aumento do valor de ΔG° à medida que a temperatura aumenta, indicando redução da espontaneidade do processo nessas condições. Esse comportamento é característico de processos exotérmicos, onde o acréscimo de temperatura não favorece o processo. Este comportamento pode ser corroborado pelos valores de ΔG° apresentados na Tabela 21 para Iqbal e Ashiq (2007) e Sharma et al (2010).

O valor negativo de ΔS° encontrado para CAP600 indica que ocorre uma redução da aleatoriedade do sistema, ou seja, uma diminuição da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção. Iqbal e Ashiq (2007) atribuem isso ao fato das moléculas antes da adsorção poderem se mover em três dimensões, mas quando se adsorvem na superfície, o movimento das moléculas é restrito à superfície e sua desordem (ou grau de liberdade) diminuiu resultando na diminuição da entropia. O fato do grau de desordem ter aumentado para casca de arroz e suas cinzas explicam, também, porque esses tiveram comportamento endotérmico. Esse aumento do grau de desordem mostra que, provavelmente, com o aumento da temperatura houve solubilização de algum produto presente nestes adsorventes, aumentando o número de sítios disponíveis e conseqüentemente aumentando a adsorção.

4.4 Destino Final

4.4.1 Ensaio de saturação

O ensaio de saturação do adsorvente foi realizado para simular o caso em que o adsorvente perde a sua vida útil, ou seja, após seu uso na adsorção do azul de metileno atingindo a condição de descarte. O ensaio foi realizado conforme explicado na seção 3.2.4.1. A Figura 38 apresenta os resultados desta saturação.

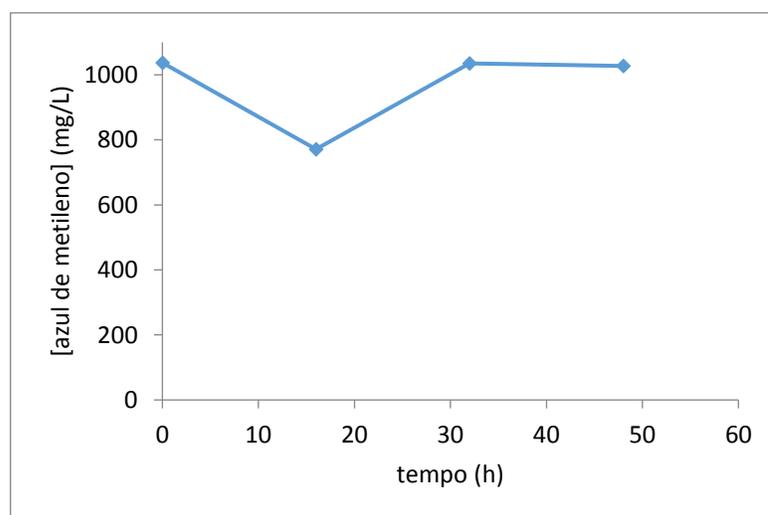


Figura 38: Resultado de saturação de CAP600 utilizando solução de 1000 mg/L de azul de metileno para massa de amostra = 10 g e tempo de contato = 16 h.

Nota-se que no tempo de 30 h, o adsorvente já se encontra saturado (CAP600sat), ou seja, não adsorve mais azul de metileno. Após obtenção deste biocarvão saturado, iniciou-se o estudo do seu destino final por meio da combustão seguida da incorporação das suas cinzas ao cimento.

4.4.2 Combustão do biocarvão saturado

4.4.2.1 Análise térmica: Determinação da Temperatura de combustão

A análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA) do adsorvente saturado em ar foi realizada visando escolher a melhor temperatura para a combustão. A Figura 39 apresenta as curvas TG, DTG e DTA resultantes dessa análise.

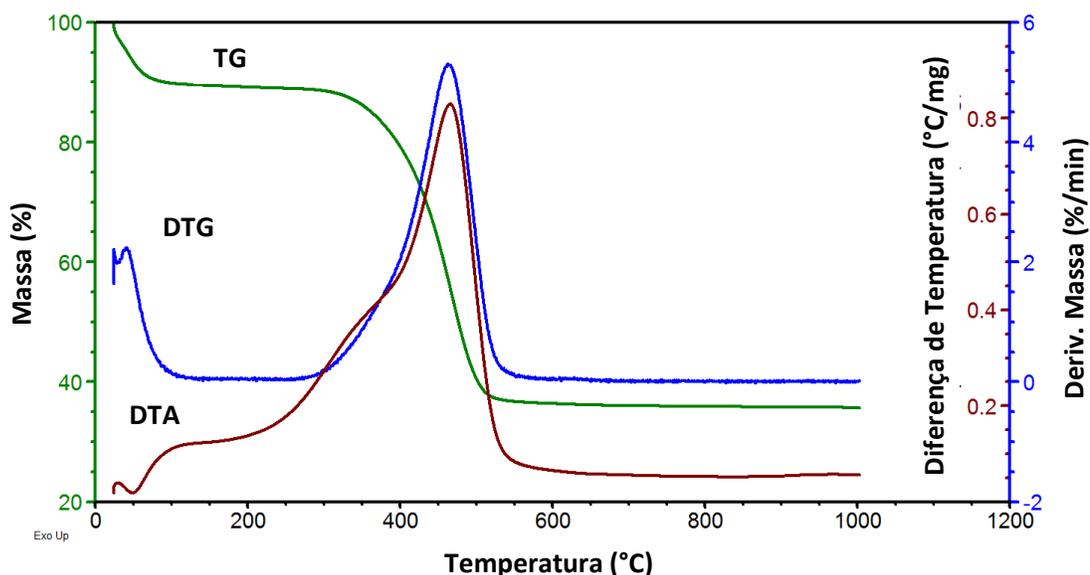


Figura 39: Curvas TG, DTG e DTA para CAP600sat analisada em atmosfera de ar para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de ar = 100 mL/min.

As seguintes transformações térmicas ocorrem antes e na combustão do CAP600sat representadas na Figura 34:

- i. Perda de água livre entre 24 °C e 150 °C, identificada nas curvas TG e DTG e pelo pico respectivo DTA endotérmico.
- ii. Combustão da fração orgânica entre 200 °C e 600 °C, identificada pelo pico DTA exotérmico e perda de massa e taxa de perda de massa, respectivamente, nas curvas TG

e DTG. Esta fração é constituída pelo azul de metileno adsorvido e a fração pesada da composição do adsorvente.

Logo após a perda de água, observa-se na curva DTA um grande pico exotérmico com um “ombro”, indicando que dois fenômenos exotérmicos estão ocorrendo simultaneamente. Um deles termina aproximadamente em 400 °C (primeiro estágio) e o outro em 600 °C (segundo estágio). O primeiro estágio, provavelmente, deve-se a decomposição de componentes mais leves do adsorvente e do azul de metileno, uma vez que sua análise em atmosfera inerte (Figura 23) mostrou que dois eventos exotérmicos ocorrem de 150 a 325 °C, durante sua decomposição. O segundo estágio refere-se a combustão da fração orgânica mais pesada do adsorvente.

Observa-se pelas curvas TG e DTG da Figura 39 que a matéria orgânica é toda decomposta. A 900 °C pode-se garantir que não há mais fração orgânica presente sendo esta temperatura escolhida para os ensaios de combustão.

4.4.2.2 Combustão do biocarvão saturado e produção das cinzas

O CAP600sat foi queimado em forno programável a temperaturas de 900 °C produzindo cinzas identificadas como CCA900. A Figura 40 apresenta o CAP600sat antes e depois da combustão.

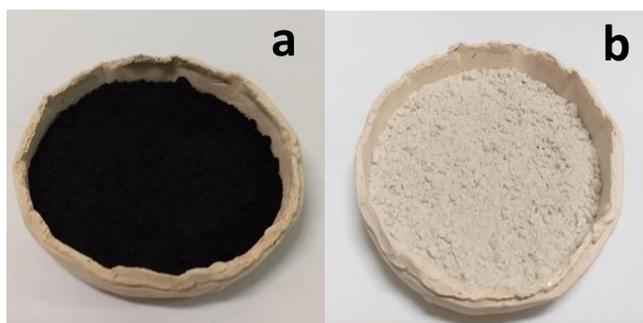


Figura 40: Foto ilustrativa do CAP600sat e de suas cinzas após combustão a 900°C (CCA900).

Observa-se pela Figura 40 que a amostra antes da combustão possui coloração preta e logo após sua combustão a 900 °C apresenta coloração branca, evidenciando que todo o material orgânico foi perdido, concentrando-se nos inorgânicos, especificamente na sílica, conforme será confirmado a seguir nos resultados de análise térmica e de FRX.

4.4.3 Caracterização das cinzas

4.4.3.1 Análise Térmica

A Figura 41 mostra de forma comparativa os resultados por análise térmica do CAP600sat e da CCA900, ou seja, amostras antes e depois da combustão. Nota-se que o pico exotérmico referente a combustão da fração orgânica apresentado na curva DSC do CAP600sat não aparece na curva DSC da CCA900, mostrando que realmente todo material orgânico foi eliminado na combustão.

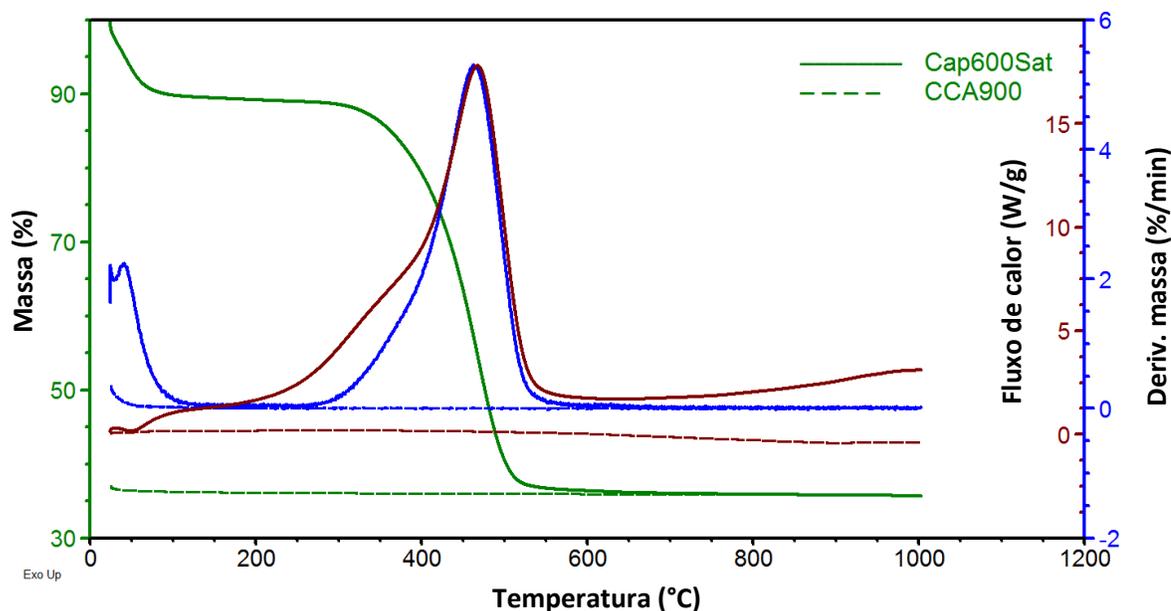


Figura 41: Curvas TG, DTG e DSC de CCA900 em base à massa inicial do CAP600sat para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de ar = 100 mL/min.

4.4.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 22 apresenta os teores dos elementos químicos presentes na CCA900. Nota-se que 91 % da massa das cinzas corresponde ao elemento silício que provavelmente está presente sob a forma de sílica.

Tabela 22: Composição química percentual do CCA900.

Amostra	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	K₂O (%)	CaO (%)	Outros Óxidos (%)	Perda ao Fogo (%)
CCA900	91,0	1,1	2,1	1,0	2,7	2,1

4.4.3.3 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para identificar qual o tipo de sílica presente nas cinzas, uma vez que o caráter pozolânico é influenciado pela cristalinidade da sílica. A sílica amorfa apresenta maior caráter pozolânico que a cristalina.

Uma avaliação qualitativa da cristalinidade da sílica presente na amostra pode ser obtida a partir da intensidade das reflexões em torno de 22° (2θ), as quais resultam em picos largos (halos) para amostras cuja sílica tenha natureza amorfa, como o visto na Figura 42, ou picos estreitos, característicos da sílica cristalina.

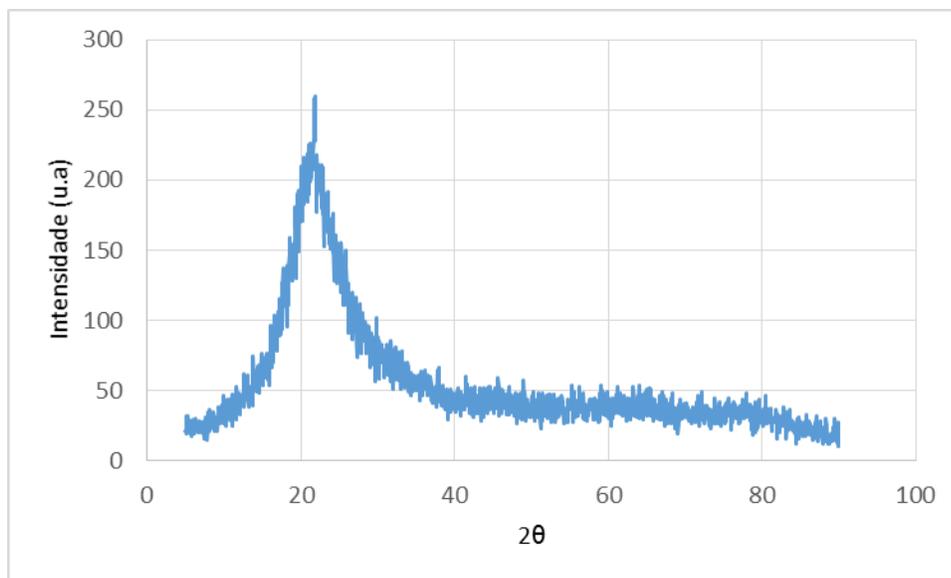


Figura 42: Difratograma da CCA900.

Analisando a Figura 42, que apresenta o difratograma da CCA900, observa-se que para esta amostra há um pico largo mostrando a característica amorfa da sílica.

4.4.4 Estimativa energética

Na pirólise da CA para a produção do adsorvente há consumo de energia. Entretanto, na própria pirólise há emissão de gases que podem ser queimados por combustão gerando energia para alimentar o próprio processo de pirólise. Além disso, na queima do adsorvente saturado, a energia gerada pode ser aproveitada no processo de pirólise. Sendo assim, estimou-se a energia dos dois processos.

4.4.4.1. Energia por combustão do biocarvão saturado

Uma das formas de se estimar a energia envolvida nos processos de combustão e pirólise é pelo calor envolvido nos eventos térmicos determinados pela curva DSC. A Figura 43 apresenta as curvas DSC da combustão do CAP600sat e da pirólise da CA.

Na curva DSC do CAP600sat, há dois eventos térmicos ocorrendo: o primeiro endotérmico correspondente a perda de água; e o segundo exotérmico correspondente à combustão.

Conforme Figura 43, o primeiro evento térmico consome 54,94 J/g de energia, ou seja, esta energia corresponde a energia necessária para a vaporização da água. O segundo evento libera 12.060 J/g. Sendo assim, 12.005 J/g é a energia liberada disponível resultante deste processo.

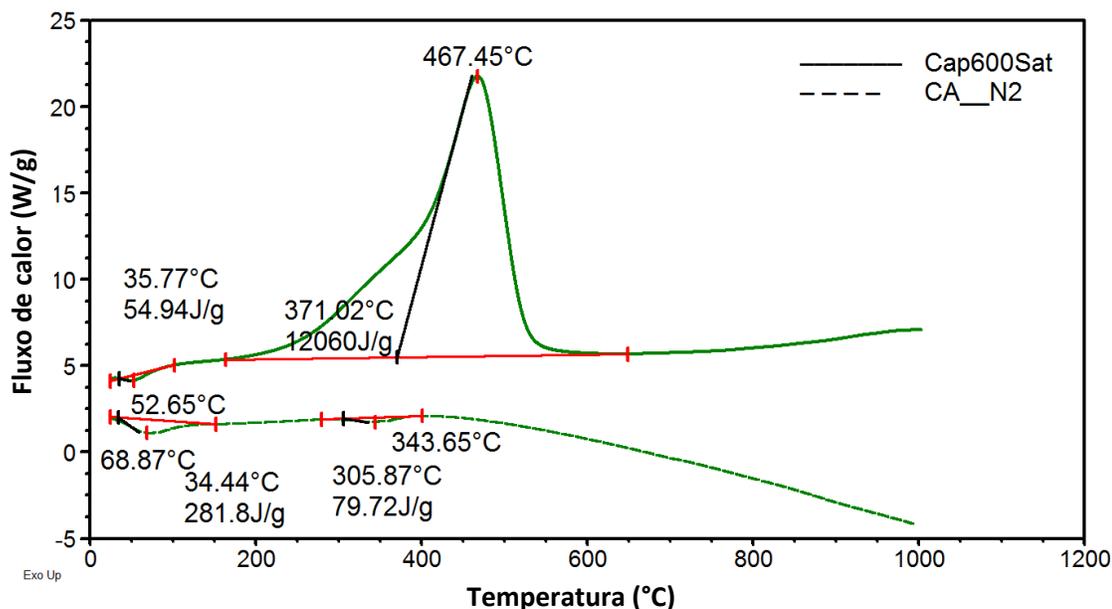


Figura 43: Curvas DSC de CAP600 em ar e CA em N₂ em base à massa inicial de cada um, para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de gás de arraste = 100 mL/min.

Na curva DSC da CA em nitrogênio, observa-se também dois eventos térmicos, sendo ambos endotérmicos. O primeiro relativo a vaporização da água que consome 281,8 J/g e o segundo referente à decomposição da matéria lignocelulósica consumindo 79,72 J/g. São consumidos no total 361,5 J/g na pirólise para a produção do adsorvente.

Portanto, a queima do adsorvente saturado supre a demanda energética da pirólise e ainda disponibiliza 11.643,5 J/g que podem ser utilizados de outras formas.

4.4.4.2. Energia por combustão dos gases de pirólise

Conforme já dito anteriormente, na discussão da curva de formação de coque, no aquecimento da casca de arroz em atmosfera oxidante, volatilizações e craqueamentos ocorrem de forma semelhante ao aquecimento em atmosfera inerte, contudo os gases gerados na decomposição do material lignocelulósico em atmosfera oxidante sofrem combustão. Sendo assim, o efeito exotérmico desta combustão é resultante da combustão desses gases e do produto coqueificado. Logo, a subtração da energia gerada na combustão da CA pela energia de combustão do produto coqueificado resulta na energia dos gases emitidos na pirólise. Sendo assim, calculou-se a energia gerada na combustão da CA, 7.191 J/g de CA, e na combustão do produto coqueificado, o CAP600, obtendo-se 12.144 J/g de CAP600 (Figura 44).

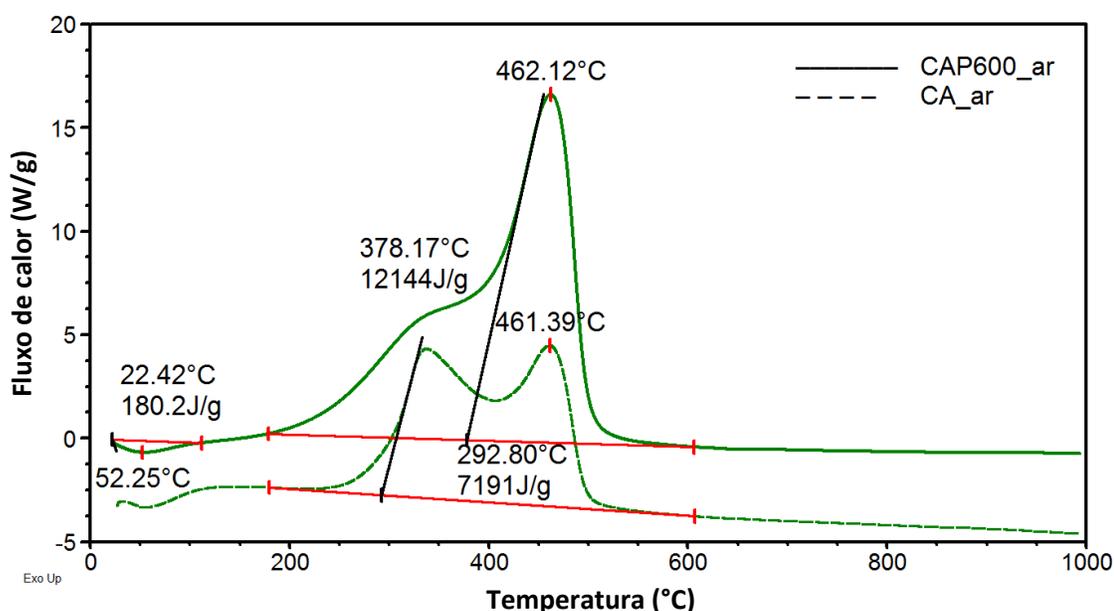


Figura 44: Curvas DSC de CAP600 e CA em ar em base à massa inicial de cada um, para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de gás de arraste = 100 mL/min.

Sabendo-se que CAP600 equivale a 40 % da CA (percentual obtido na Figura 17 referente ao valor inicial do CAP600 em base à massa inicial de CA) então a quantidade de energia gerada pelos gases de pirólise seria:

$$7191 \frac{J}{g \text{ de CA}} - 0,4 \frac{g \text{ de CAP600}}{g \text{ de CA}} * (12.144) \frac{J}{g \text{ de CAP600}} = 2.333,4 \frac{J}{g \text{ de CA}} \quad (23)$$

4.4.4.3 Balanço Energético

A quantidade de energia resultante dos processos de pirólise e combustão pode ser calculada pela seguinte fórmula

$$Q_{total} = Q_{combustão} + Q_{gases} - Q_{pirólise} \quad (24)$$

Onde Q_{total} = é a energia resultante total;

$Q_{combustão}$ = é a energia resultante do processo de combustão do biocarvão saturado;

Q_{gases} = é a energia resultante do processo de combustão dos gases da pirólise para produção do adsorvente CAP600;

$Q_{pirólise}$ = é a energia resultante necessária no processo de pirólise para produção do adsorvente CAP600.

$$Q_{total} = 11.643,5 + 2.333,4 - 361,5 = 13.615,4 \frac{J}{g} \quad (25)$$

Conclui-se que a via térmica proposta pela presente tese é autossustentável e ainda disponibiliza 13.615,4 J/g de casca de arroz que poderá ser utilizada de outras formas.

4.4.5 Análise do efeito da substituição em massa de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado

4.4.5.1 Caracterização do Cimento

A Figura 45 apresenta as curvas TG/DTG/DTA do cimento original. Pelos picos da curva DTG pode-se identificar, com mais facilidade, o início e fim de cada etapa de perda de massa observada na curva TG.

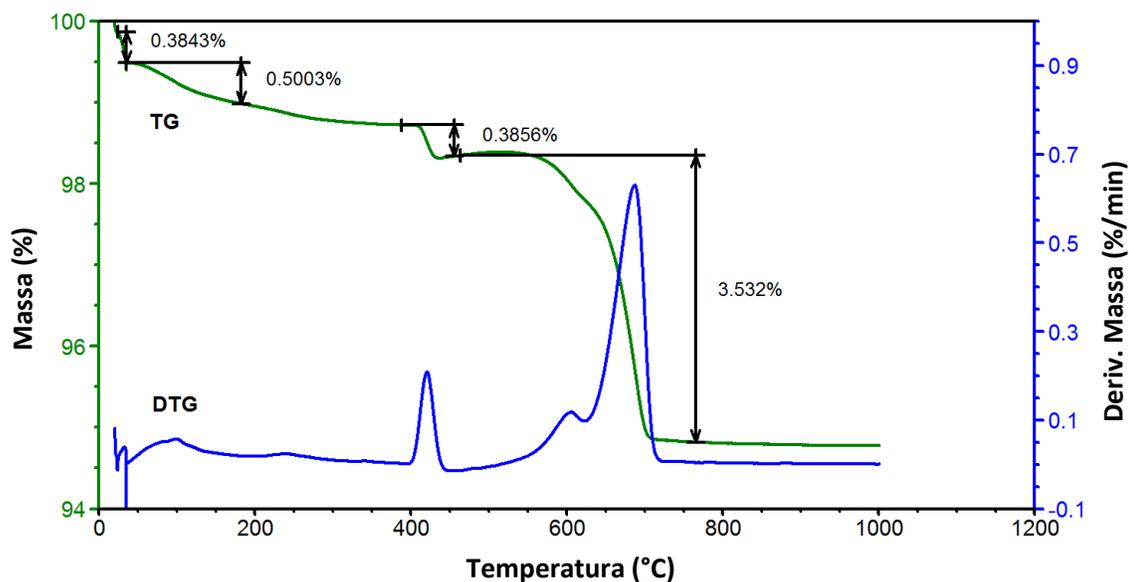


Figura 45: Curvas TG e DTG do cimento em base à massa da amostra inicial, para massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento = 10 °C/min e vazão de ar = 100 mL/min.

Analisando a curva DTG, observa-se que há 5 picos. O primeiro pico até 35 °C corresponde à eliminação de umidade adsorvida durante a estocagem e manuseio do cimento. O segundo pico, entre 35 e 180 °C corresponde à desidratação de sulfato de cálcio dihidratado (gipsita) e de alguma etringita presente. Entre 180 e 400 °C há um pico largo relativo à desidratação de outros produtos hidratados. O pico entre 400 e 460 °C corresponde à liberação de água da desidroxilação de hidróxido de cálcio, possivelmente formado pela hidratação da cal livre (CaO) presente no clínquer com a água liberada da desidratação da gipsita que ocorre durante a etapa de sua moagem com o clínquer. O quarto pico, entre 450 e 620 °C, e quinto, entre 620 e 750 °C correspondem à decomposição do carbonato de cálcio, sendo que o primeiro pico desta decomposição refere-se ao carbonato de cálcio amorfo e o segundo ao carbonato cristalino (DWECK et al, 2000).

4.4.5.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

As Figuras 46 e 47 apresentam os resultados de análise térmica das pastas preparadas com e sem a presença de CCA, no tempo de hidratação de 4 e 24 h, respectivamente. A partir delas é possível fazer uma análise qualitativa e quantitativa das reações de hidratação em função do tempo de hidratação. Observa-se na curva TG uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras a 35 °C correspondente a água livre não combinada. Considerando que esta

perda de massa ocorre em todas as amostras e nos tempos de hidratação de 4 e 24 h, pode-se afirmar que a relação água/materiais sólidos igual a 0,5 utilizada para o preparo das pastas é suficiente para o processo de hidratação.

Entre 35-200 °C, nas curvas DTG das amostras de 4 h de hidratação observa-se um pico correspondente a desidratação de produtos já formados e um pico de decomposição térmica da gipsita. Após 24 h de hidratação, os picos desta faixa de temperatura são correspondentes a água de decomposição da tobermorita e da etringuita que são analisadas juntas, pois segundo Dweck et al (2000) após este período, para este tipo de cimento, não há mais gipsita nas amostras devido à sua reação com C₃A e água formando a etringuita.

Entre 350-450 °C, para todas as amostras com diferentes graus de substituição tem-se um pico DTG correspondente à desidroxilação de hidróxido de cálcio.

Entre 550-750 °C tem-se os picos DTG característicos da decomposição de carbonato de cálcio respectivamente, amorfo e cristalino, como comentado anteriormente.

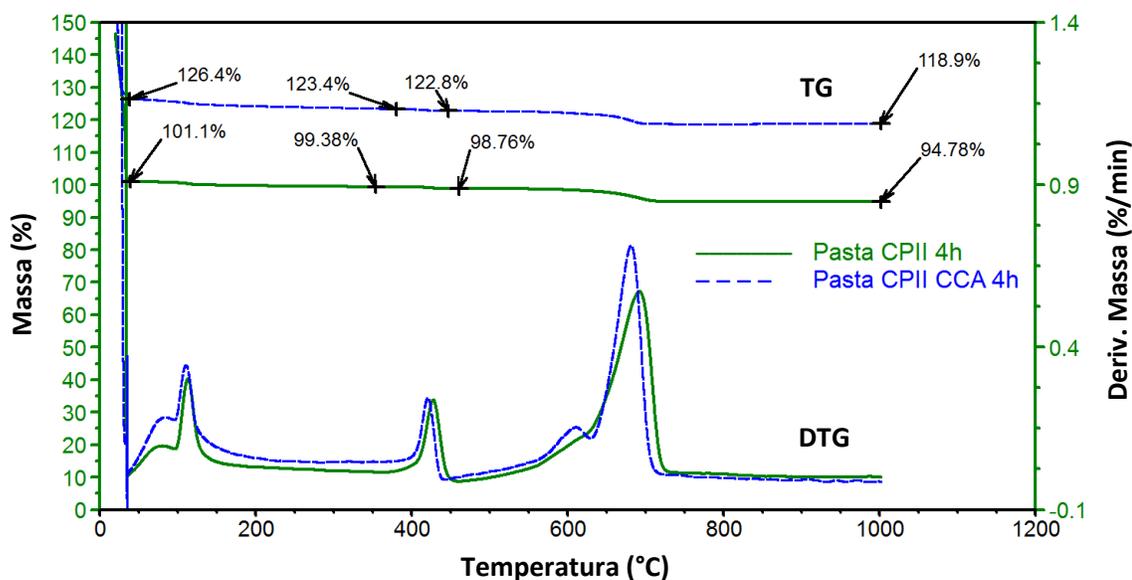


Figura 46: Curvas TG e DTG das amostras com 0 e 20 % de substituição de cinzas, com tempo de hidratação de 4 h, em base à massa inicial de cimento, utilizando massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento de 1 °C/min até 35 °C com isoterma por 1 h seguida de 10 °C/min até 1000 °C, vazão de ar = 100 mL/min.

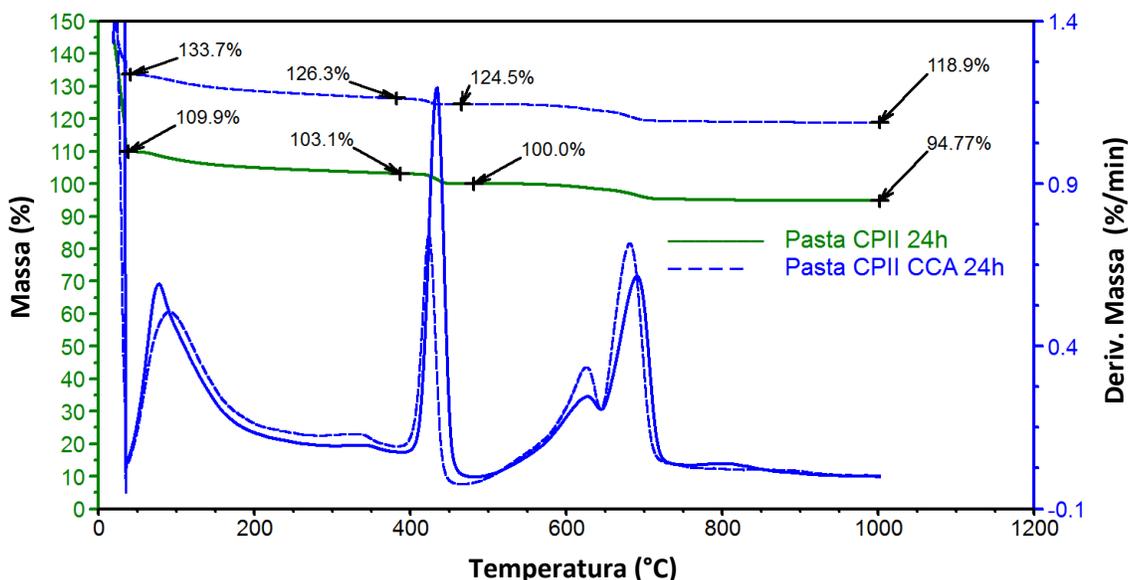


Figura 47: Curvas TG e DTG das amostras com 0 e 20 % de substituição de cinzas, com tempo de hidratação de 24 h, em base à massa inicial de cimento, utilizando massa de amostra = 10 mg, taxa de aquecimento de 1 °C/min até 35 °C com isoterma por 1 h seguida de 10 °C/min até 1000 °C, vazão de ar = 100 mL/min.

A Tabela 23 apresenta para cada caso a variação dos teores em base à massa inicial de cimento, de água total combinada e de hidróxido de cálcio calculado estequiometricamente a partir do teor de água de sua desidroxilação. Esses valores foram obtidos das curvas TG das Figuras 40 e 41.

Tabela 23: Dados e teores de água combinada e hidróxido de cálcio em base à massa inicial de cimento.

Amostra	Massa seca (%)	Massa antes Ca(OH) ₂ (%)	Massa depois Ca(OH) ₂ (%)	Massa calcinada (%)	H ₂ O total comb (%)	H ₂ O do Ca(OH) ₂ (%)	teor de Ca(OH) ₂ (%)	consumo de Ca(OH) ₂ (%)
Pasta CII 4h	101.1	99.38	98.76	94.78	2.34	0.62	2.55	
Pasta CII CCA 4h	126.4	123.4	122.8	118.91	3.6	0.6	2.47	0.08
Pasta CII 24h	109.9	103.1	100	94.78	9.9	3.1	12.75	
Pasta CII CCA 24h	133.7	126.3	124.5	118.91	9.2	1.8	7.40	5.35

Os resultados mostram que a substituição de cinzas parcialmente ao cimento consome hidróxido de cálcio e este consumo aumenta significativamente com o tempo de hidratação. Em outras palavras, as cinzas do biocarvão saturado apresentam atividade pozolânica, indicando que podem ser usadas como material agregado na composição de cimentos pozolânicos.

Os dados acima das análises feitas para verificar o efeito da substituição em 20 % da massa de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado, mostram que apesar dos resultados de DRX

apresentarem uma pequena presença de sílica cristalina, esta não interferiu na atividade pozolânica, pelo contrário, o consumo de hidróxido de cálcio aumentou nas amostras que continham cinzas quando comparadas com a amostra controle. Outro fato importante é que, as cinzas podem substituir parcialmente o cimento indicando que pelo menos até a porcentagem avaliada podem constituir o cimento pozolânico e serem vendidas para cimenteiras solucionando o problema deste passivo ambiental.

CAPÍTULO 5: Conclusões, Sugestões e Produção Científica

5.1 Conclusões

A análise térmica provou ser uma técnica eficiente para determinar as curvas TG, DTG e DTA de formação de coque durante a pirólise da casca de arroz, o que permitiu uma melhor compreensão do processo de pirólise da CA, bem como da caracterização e avaliação de CA e dos biocarvões formados.

As curvas de formação de coque indicam que há dois tipos de coque que se formam durante a pirólise da casca de arroz: o primeiro, que não é estável, é praticamente todo decomposto a temperaturas superiores a sua formação máxima a 330 °C; e o segundo, que é mais estável e formado em maior quantidade do que o anterior, tem uma baixa taxa de decomposição após atingir a sua formação máxima a 500 °C.

A caracterização por FRX, MEV-EDS mostrou que a CA e os biocarvões obtidos em escala de bancada à temperaturas de 400, 500 e 600 °C, possuem sílica como o principal componente inorgânico em sua composição química, com carbono, silício, cálcio e oxigênio distribuídos na superfície.

Os resultados de BET mostraram que os biocarvões apresentam baixa área específica e são mesoporosos e, portanto, potenciais adsorventes de moléculas grandes como corantes.

O biocarvão obtido a 600 °C (CAP600) foi considerado o mais adequado para a adsorção por possuir a maior área específica e volume de poros e maior teor de carbono fixo. Essa indicação foi confirmada pelo ensaio preliminar de adsorção de azul de metileno, onde CAP600 obteve a melhor capacidade adsortiva em 24 h de ensaio, dentre os biocarvões estudados.

Os resultados de equilíbrio para a adsorção de azul de metileno por CAP600 mostraram que o modelo de Langmuir é o que melhor representa esta adsorção, (com capacidade adsortiva máxima de 53,76 mg/g), indicando que a superfície do adsorvente tem distribuição homogênea dos sítios ativos, com a adsorção ocorrendo em monocamada.

Em termos cinéticos, pode-se dizer que a adsorção é representada pelos modelos de pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e difusão externa. Pelos dados termodinâmicos obtidos o processo de adsorção é exotérmico e os dados de equilíbrio, cinéticos e termodinâmicos evidenciam que esta adsorção é também química.

Quanto ao destino final do biocarvão saturado, a estimativa energética obtida pelas curvas DSC mostrou que a queima do adsorvente saturado supre a demanda energética da pirólise e ainda disponibiliza quantidade significativa de energia térmica que pode ser utilizada em outros processos industriais.

Considerando o balanço energético global pode-se dizer que a via térmica, de pirólise da CA e queima do biocarvão após seu uso como adsorvente de azul de metileno, proposta pela presente tese, é autossustentável e ainda disponibiliza significativa quantidade de energia térmica que poderá ser utilizada de outras formas.

O ensaio do efeito da substituição em massa de cimento pelas cinzas do biocarvão saturado originadas na queima deste, mostrou que as cinzas podem ser usadas em substituição de 20 % de cimento para produção de cimento pozolânico, solucionando o problema deste passivo ambiental.

Em suma, pode-se dizer que a presente tese conseguiu atender sua proposta desenvolvendo um adsorvente a partir de um resíduo sólido e removendo boa parte de um poluente orgânico (azul de metileno) geralmente presente em efluentes têxteis.

Além disso, conseguiu dar uma destinação viável ao adsorvente saturado, gerando energia e direcionando as suas cinzas para composição do cimento, ou seja, resolveu o problema de um passivo com outro passivo ambiental.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

- Otimizar o processo de pirólise para produzir o biocarvão
- Realizar os ensaios de adsorção de outros biocarvões
- Estudar o processo de adsorção em colunas de leito fixo sob regime contínuo
- Fazer estudo de viabilidade econômica do processo proposto pela presente tese

5.3 Produção Bibliográfica realizada durante o Doutorado

Artigos Completos publicados em periódicos

LEMOS, M.S.; YOKOYAMA, L; VIANA, M.M; DWECK, J. A study of coke and char formation during pyrolysis of rice husk. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 1, p. 1-15, 2019.

GOULART, A.K.; FIGUEIREDO, A.K.M.; MENDONÇA D.L.; DRUMMOND F.R.; OLIVEIRA, G.P.; TARGUETA J.P.; LEMOS, M.S.; LESSA, O.A; CARDOSO, P.H.M; SEIDL, P.R. Aplicação Industrial de matérias-primas renováveis. Revista de Química Industrial: Química Sociedade e Qualidade de Vida. n° 760/2019.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

CUNHA, J.M.; LEMOS, M.S.; VIANA, M.M.; DWECK, J. Caracterização e combustão da casca de arroz visando a produção de material pozolânico. In: VIII Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa/PR. VIII SIAT, 2017.

Resumos publicados em anais de congressos

LEMOS, M.S.; YOKOYAMA, L.; VIANA, M.M.; DWECK, J. Estudo de pirólise de casca de arroz por análise térmica. In: XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2018, Rio de Janeiro. XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2018.

LEMOS, M.S.; CUNHA, J.M.; YOKOYAMA, L.; VIANA, M.M.; DWECK, J. Caracterização e comparação da hidratação de pastas de cimento portland do tipo II por calorimetria isotérmica e análise térmica diferencial não convencional. In: XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2018, Rio de Janeiro. XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2018.

LEMOS, M.S.; VIANA, M.M.; YOKOYAMA, L.; DWECK, J. Pirólise da casca de arroz para produção de adsorventes visando remoção de poluente orgânico de efluente têxtil. In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu. 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

Outros Resumos

LEMOS, M.S.; VIANA, M. M.; YOKOYAMA, L.; DWECK, J. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por resíduo de biomassa agroindustrial. 2019. (Apresentação de Trabalho/Simpósio EPQB).

Referências Bibliográficas

- ABCP. Associação Brasileira de Cimento Portland. **Panorama do Coprocessamento Brasil 2016**. Disponível em: http://coprocessamento.org.br/cms/wp-content/uploads/2017/01/Panorama-coprocessamento_2016-1.pdf. Acesso em: 25 set. 2019.
- AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V.K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 13589–13613, 2011.
- ALLEY, R. **Water Quality Control Handbook**. McGraw-Hill Education, 2007. 2^a ed, 848p.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, part B, p. 381-389, 2014.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. D 3860 – 98, reprovada 2003.
- _____ – American Society for Testing and Materials. Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates. C-125, 2007.
- AZEVEDO, E.M; PINTO, M.F; DE CASTILHO P.A.; DWECK J. Evaluation of the pyrolysis of biodiesel filtration residue containing diatomite by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 123, p. 1743–50, 2016.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47–52, 2004.
- BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Florida: Taylor e Francis Group, 2005.
- BAZRAFSHAN, E.; MOSTAFAPOUR, F. K.; ZAZOULI, M. A. Methylene blue (cationic dye) adsorption into *Salvadora persica* stems ash. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, p. 16661, 2012.
- BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B. Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8441-8444, 2008.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, p. 1501-1507, 1984.
- BULUT, Y; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259-267, 2006.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. LTC, 1986. 1^a ed, 527p.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P.; MAJEED, J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **Journal Materials Science**, v. 41, p. 7926–7933, 2006.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature. **Adsorption**, v. 12, p. 27–43, 2006.

CHEN, S.; QIN, C.; WANG, T.; CHEN, F.; LI, X.; HOU, H.; ZHOU, M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62–74, 2019.

CHANG, M.Y; JUANG, R.S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. **Journal Colloid Interface Science**, v. 278(1), p. 18–25, 2004.

CHUAH, T.G.; JUMASIAH, A.; AZNI, I.; KATAYON, S.; THOMAS, C.S.Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. **Desalination**, v. 175, p. 305-316, 2005.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981. 1ª ed.

CRITTENDEN, B; THOMAS, W.J. **Adsorption Technology and Design**. Butterworth-Heinemann, 1998. 1ª ed, 288p.

CUNHA, A.L.C. **Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade fcc como material pozolânico**. 2012. 110f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: Mass Transfer in Fluid System**. Cambridge: Cambridge University press, 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001.

DELLA, V.P; KUHN, I; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001. ISSN 0100-4042.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1–9, 2009.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326, 2011.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 47-90, 2008.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; FILHO P.L.C. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RiMa, 2002. 233p.

DWECK, J.; BUCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Hydration of a portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 105-113, 2000.

DWECK, J.; CUNHA A.L.C.; PINTO C.A.; GONÇALVES, J.P.G.; BUCHLER, P.M. Thermogravimetry on calcined mass basis—Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 97, p. 85–9, 2009.

EDZWALD, J. **Water Quality & Treatment A Handbook on Drinking Water**. McGraw-Hill Education, 1999. 6^a ed, 1696 p.

FOLETTI, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR U.L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Principles of Unit Operations**. New York: John Wiley & Sons, 1980. 2^a ed.

FREEMAN, H.M. **Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal**. McGraw-Hill Education, 1998. 2^aed. 1168p.

Fu P, Hu S, Xinag J, Sun L, Yang T, Zhang A, Wang Y, Chen G. Effects of pyrolysis temperature on characteristics of porosity in biomass chars. In: 2009 International Conference on Energy and Environment Technology. China: IEEE, 2009. v.33.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 39-50, 2007.

GARCÍA P.G. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.

GASPARD, S.; NCIBI, M.C. **Biomass for Sustainable Applications: Pollution Remediation and Energy**. RSC Green Chemistry, 2014. n.25.

GENIEVA, S.D.; TURMANOVA, S.C.; DIMITROVA, A.S.; VLAEV, L.T. Characterization of rice husk and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 93, p. 387–96, 2008.

Go´mez V, Larrechi M.S., Callao M.P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151–1158, 2007.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982. 2^aed, 303 p.

GUERRERO, M.; RUIZ, M.P.; MILLERA, A.; ALZUETA, M.U; BILBAO, R. Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: differences between rice husk and Eucalyptus. **Energy Fuels**, v. 22, p. 1275–84, 2008.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 193-200, 2005.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HAMEED B.H.; AHMAD, A.A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 870–875, 2009.

HAMEED, B.H.; DIN, A.T.M.; AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 819–825, 2007.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 499–506, 2008.

HAN, X.; NIU, X.; MA, X. Adsorption characteristics of methylene blue on poplar leaf in batchmode: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Korean Journal of Chemical Engineering**, p. 1–9, 2012.

HO, YS. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p. 681–689, 2006.

HUANG, Y.; JIN, B.; ZHONG, Z.; ZHONG, W.; XIAO, R. Characteristic and mercury adsorption of activated carbon produced by CO₂ of chicken waste. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 291–6, 2008.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola de 2016 - Arroz**. Disponível em:

ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Comentarios/lspa_201606comentarios.pdf. Acesso em: 15 mai. 2017.

IQBAL, M.J.; ASHIQ, M.N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 57–66, 2007.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25–40, 2001.

KARACA, S; GURSES, A; ACIKYILDIZ, M; EJDER, M. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 376–382, 2008.

KLASS, D.L. **Biomass for Renewable Energy, Fuels, And Chemicals**. San Diego: Academic Press, 1998.

KUMAR, S.; PALANIYAPPAN, M; PRIYADHARSHINI, M; VIGNESH, A.M.; THANJIAPPAN, A; FERNANDO, P.S.A.; AHMED, R.T.; SRINATH, R. Adsorption of basic dye onto raw and surface-modified agricultural waste. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33(1), 2013.

LAWRENCE, C.D. The Constitution and Specification of Portland Cements. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. New York: Peter C. Hewlett, 1998. 4^a ed, p. 129-193.

LEMOS, M.S; CUNHA A.L.C; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines Part I. Non-conventional differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, DOI 10.1007/s10973-017-6461-7, 2017a.

LEMOS, M.S; CUNHA A.L.C; DWECK J. A study of cement type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines Part II. Pozzolanic activity quantitative evaluation by TG/DTG and DTA. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, DOI 10.1007/s10973-017-6462-6, 2017b.

LIN, L.; ZHAI, S; XIAO, Z.Y; SONG, Y.U.; AN, Q.D; SONG, X.W. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 437–443, 2013.

LOW, K.S; LEE, C.K. The removal of cationic dyes using coconut husk as an absorbent, **Pertanika**, v. 13, p. 221–228, 1990.

MACHADO, C.R.A. **Estudo dos Mecanismos Atuantes Nos Sistemas De Lodos Ativado Combinados Com Carvão Ativado**. 2016. 159f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MACPHEE, D.E.; LACHOWSKI, E.E. Cement Components and Their Phase Relations. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. New York: Peter C. Hewlett, 1998. 4^a ed, p. 95-129.

MAHMOUD, D.K.; SALLEH, M.A.M.; KARIM, W.A.; IDRIS, A.; ABIDIN, Z.Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic. and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 181, p. 449–457, 2012.

MASSAZZA, F.; Pozzolana and Pozzolanic Cements. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. New York: Peter C. Hewlett, 1998. 4^a ed, p. 471-631.

MAYER, F.D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: XII SIMPEP, 2006.

MEIER D.F. O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials—a review. **Bioresource Technology**, v. 68, n.1, p. 71-7, 1999.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. 4^a ed.

MOHAN, D; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-89, 2006.

NAIR, D.G.; FRAAIJ, A. KLAASSEN, A.A.K.; KENTGENS, A.P.M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 861–869, 2008.

NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M.K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 583–590, 2009.

NEVES, D.; THUNMAN, H; MATOS, A.; TARELHO, L.; BAREA, G.A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 611-630, 2011.

OUVERNEY, C.V. **Estudo do Potencial Energético de Misturas de Cascas de Arroz e Carvão Brasileiro**. 2016. 122f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

PACEWSKA, B.; WILIN'SKA, I.; BUKOWSKA, M.;NOCUN-WCZELIK, W. Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v.32. 1823–1830. 2002.

PAETHANOM, A.; YOSHIKAWA, K. Influence of pyrolysis temperature on rice husk char characteristics and its tar adsorption capability. **Energies**, v. 5, p. 4941–51, 2012.

PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA, P. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, v. 22, 2457–64, 1987.

PINTO, C.A.; BÜCHLER, P.M.; DWECK, J.; Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration – Evaluation by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87 (3), p. 715-720, 2007.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J.W.C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 588-592, 2005.

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

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile e.uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77 , p. 247-255, 2001.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; E SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications. New York: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984. 464p.

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

SALLEH, M.A.M; MAHMOUD, D.K.; AZLINA, W; KARIM, W.A; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SARASWATHY, V.; SONG, H.W. Corrosion performance of rice husk ash blended concrete, **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1779–1784, 2007.

SCOTTI R; LIMA E.C; BENVENUTTI E.V; PIATNICKII C.M.S; DIAS S.L.P; GUSHIKEM Y; KUBOTA L.T. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, 2006.

SEN, T.K. Agricultural by-product biomass for removal of pollutants from aqueous solution by adsorption. **Journal of Environmental Research and Development**, v. 6, n. 3, p. 523–33, 2012.

SHABAN, M.; ABUKHADRA, M.R.; MOHAMED, A.S.; SHAHIEN, M.G.; IBRAHIM, S.S. Synthesis of Mesoporous Graphite Functionalized by Nitrogen for Efficient Removal of Safranin Dye Utilizing Rice Husk Ash; Equilibrium Studies and Response Surface Optimization. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, p. 279–294, 2018.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151–195, 2011.

SHARMA, P.; KAUR, R.; BASKAR, C.; CHUNG, W.J. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, p. 249–257, 2010.

SHARMA R.K.; WOOTEN, J.B.; BALIGA, V.L.; HAJALIGOL, M.R. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. **Fuel**, v. 80, p. 1825–36, 2001.

SNOEYINK, V. **Adsorption of Organic Compounds**. In: Water Quality and Treatment: A handbook of community Water Supplies. Nova York: Mc Graw Hill, 1990.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; CANUL, M.I.P; GONZÁLEZ, L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

STACHIW, R. **Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Compostos Orgânicos em Xisto Retornado**. 2005. Exame de Qualificação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SUN, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 406–413, 2013.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90–100, 2005.

VESILIND, P.A; WORRELL, W.A.; REINHART, D.R. **Solid Waste Engineering**. Salt Lake City: Bill Stenquist, 2002.

VIANA, M.M; MELCHERT, M.B.M; DE MORAIS, L.C; BUCHLER, P.M.; DWECK, J. Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 437–43, 2011.

VIANA, M.M. **Obtenção e Utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso**. 2013. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

WALTER, J.P; ROSSATO, M.V. **Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca - rs: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental**. In: Congresso nacional de excelência em gestão. Disponível em: http://www.inovarse.org/sites/default/files/T10_0261_1040.pdf. Acesso em: ago 2019.

WANG, X.S.; ZHOU, Y.; JIANG, Y; SUN, C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 374–385, 2008.

Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974.

WEBER, W.J. **Physico-Chemical Methods of Treatment of Water and Wastewater**. John Wiley & Sons Inc, 1978.

WEBER, W. J. **Physicochemical Process for Water Quality Control**. New York: John Wiley & Sons, 1972. 639 p.

WEBER, W.J.; SMITH, J.M. Simulation and Design Models for Adsorption Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.

WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X; WANG, H.; WANG, L; CHEN, X.; ZENG, G.; WU, Y. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water research**, v. 67, p. 330-344, 2014.

YAGUB, M.T.; SEN, T.K.; ANG, H.M. Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. **Environmental Earth Sciences**, v.13, p. 1–13, 2013.

_____. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5267–82, 2012.

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

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 651-71, 2004.

YANG, H; YAN, R; CHEN, H; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–8, 2007.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218-228, 2014.

ZHOU, Y; ZHANG, L; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739–762, 2015.

