

Nelson Carvalho Lage Júnior

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE NA  
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS Pb(II) PELO  
BIOCHAR OBTIDO DA CASCA DE PINHÃO (*Araucaria  
angustifolia*)**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coorientador: Prof. Dr. Nito Angelo  
Debacher

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lage Júnior, Nelson Carvalho

Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de ions Pb(II) pelo biochar obtido da casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*) / Nelson Carvalho Lage Júnior ; orientadora, Cíntia Soares ; coorientador, Nito Angelo Debacher. - Florianópolis, SC, 2016.

87 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Pirólise. 3. Biochar. 4. Adsorção. 5. Chumbo. I. Soares, Cíntia. II. Debacher, Nito Angelo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Nelson Carvalho Lage Júnior

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE NA  
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS Pb(II) PELO  
BIOCHAR OBTIDO DA CASCA DE PINHÃO (*Araucaria  
angustifolia*)**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 15 de dezembro de 2016.

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Nito Angelo Debacher,  
Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Heloisa de Lima Brandão, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Luís Otávio de Brito  
Benetoli, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Marco Di Luccio, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



Dedico este trabalho àquelas pessoas que sempre estiveram ao meu lado, entre elas a minha mãe, Mariza, o meu namorado, Tiago, a minha família e os meus queridos amigos.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mariza e Néelson, cujo apoio e exemplo me fizeram chegar até aqui, concluindo mais esta etapa.

Às minhas tias, Marly e Marília, sempre presentes, generosas e com as quais pude contar em todos os momentos.

Ao Tiago, companheiro mais incrível que alguém poderia desejar, não imagino o que teria feito sem seu apoio.

À Prof.<sup>a</sup> Cíntia, que foi além no seu papel de orientadora, encorajando-me e confiando em mim quando nem eu mesmo confiei. Sua empatia e dedicação são incríveis.

Ao Prof. Nito, que ofereceu todas as condições para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos do LEMA: Gisele, Adrieli, Gidiane, Juliana, Gabriela, Júlia, Raquel, Thaís, Suélen, Vanessa, Ana Paula por todas as conversas, pelos desabafos e pelas risadas. Vocês tornaram o mestrado uma experiência mais divertida. Ao Natan, um agradecimento especial pelas contribuições diretas ao trabalho. Às amigas trazidas pela pós, Ana Paula e Maíra, desde os primeiros dias presentes. Ao laboratório 214, em especial à Patrícia e o Felipe, que estavam sempre disponíveis e prontos a me ajudar no que fosse necessário.

Aos amigos que Florianópolis me deu, Eliz, Gabriel, Aisha, Gilles, Marta, Eduardo, Kleiton e Bruno, pessoas que me proporcionaram momentos incríveis e um apoio que foram fundamentais durante esses anos.

Aos “Sem Censura” (Ricardo, Olívia, Renata, Barbrinha, Babi, Fred, Cecília e Guiôto), à “Tropa” (Vanessa, Carlos, Jansen, Felipe, Stéphanie, Aline, Bruno e Lailla), aos twitteiros Priscila e Márcio e às amigas de Monlevade (Jeniffer, Juliana, Lorena, Tássia, Taiane e Carol) que mesmo longe se fazem muito presentes e deixam todos os meus dias melhores simplesmente por estarem na minha vida.

À minha terapeuta, Kaciana, pela sua competência e pelo carinho nos nossos encontros semanais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC pela oportunidade de realização deste mestrado.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

A todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.



Experience is a brutal teacher. But you learn... my  
God, you learn.

(William Nicholson, 1993)



## RESUMO

A utilização de adsorventes produzidos a partir de diversos tipos de biomassa tem sido apontada como uma alternativa promissora aos adsorventes tradicionais, como o carvão ativado. Nesse contexto, vem sendo estudada a utilização do *biochar* produzido nos processos de conversão termoquímica da biomassa, como a pirólise. O desempenho desses materiais está diretamente ligado às suas condições de obtenção e utilização. Neste trabalho, a casca de pinhão foi utilizada como matéria-prima para a produção, por via pirolítica, de um *biochar* para remoção de íons  $Pb^{2+}$  de efluente sintético. Um planejamento fatorial foi utilizado para avaliar como a capacidade de adsorção do adsorvente seria afetada por quatro parâmetros, a saber: temperatura, taxa de aquecimento, vazão de nitrogênio e tempo de residência do sólido. Verificou-se que a temperatura foi o único parâmetro significativo do processo, sendo 800 °C seu valor ótimo. A caracterização dos materiais mostrou que o *biochar* obtido nessa temperatura (BC-800) apresentou a maior área superficial específica, 1139  $m^2 \cdot g^{-1}$ . Ainda, a superfície do material é praticamente neutra e não há grupos funcionais. Dessa forma, o desempenho dos adsorventes pode ser relacionado ao valor de suas áreas. Os dados obtidos no estudo cinético da adsorção ajustaram-se ao modelo de Elovich, com taxas iniciais de adsorção relativamente alta e constante de dessorção pequena. Os dados de equilíbrio ajustaram-se ao modelo de Sips, que indica uma capacidade máxima de adsorção de 73,99  $mg \cdot g^{-1}$ , uma das mais altas obtidas por um *biochar* na remoção de chumbo.

**Palavras-chave:** Biomassa. Metais pesados. Pirólise. Adsorção.



## ABSTRACT

The use of adsorbents produced from different biomass has been identified as a promising alternative to the use of traditional adsorbents such as activated carbon. In this context, the use of biochar produced from biomass in thermochemical conversion processes such as pyrolysis has been studied. The performance of these materials is directly linked to their preparation and using conditions. In this work, Brazilian pine-fruit-shell was used as raw material for production, by pyrolysis, of a *biochar* to remove lead ions from a synthetic effluent. A factorial design was used to evaluate how the adsorption capacity of the adsorbent was affected by four parameters, namely temperature, heating rate, nitrogen flow and residence time of the solid. It was found that the temperature is the only significant process parameter, being 800 °C its optimal value. The characterization of the material showed that the biochar produced at this temperature (BC-800) had the highest specific surface area, 1139 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. In addition, there are no functional groups or charges on the surface. Thus, the performance of adsorbents might be explained in terms of their areas. Data from the kinetic study of the adsorption were better fitted to Elovich's model, with relatively high initial adsorption rates and low desorption constant. The equilibrium data fitted the Sips model which indicates a maximum adsorption capacity of 73,99 mg·g<sup>-1</sup>, one of the highest achieved in the lead removal by biochars.

**Keywords:** Biomass. Heavy metals. Pyrolysis. Adsorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da região sul do Brasil comparando a distribuição original da mata de araucárias (esq.) e a distribuição atual (dir.).....	27
Figura 2 - Produção de pinhão nos estados do sul do Brasil e no país. Dados em toneladas. ....	28
Figura 3 - Principais métodos de modificação de biossorventes.....	30
Figura 4 –Ilustração das reações que ocorrem durante a pirólise.....	32
Figura 5 – Mecanismos propostos para a adsorção de metais em <i>biochar</i> .....	35
Figura 6 - Especificação do chumbo em função do pH.....	38
Figura 7 - Descrição geral deste trabalho.....	47
Figura 8 – Análise imediata da CP. ....	55
Figura 9 - Composição imediata da CP em comparação com a média de outros tipos de biomassa.....	56
Figura 10 - Análise de degradação térmica da casca de pinhão.....	57
Figura 11 – (a) Análise de Pareto dos efeitos padronizados para o rendimento ( $\alpha = 0,05$ ); (b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para o rendimento ( $\alpha = 0,05$ ).....	60
Figura 12 - (a) Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a capacidade de adsorção ( $\alpha = 0,05$ ); (b) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para a capacidade de adsorção ( $\alpha = 0,05$ ).....	61
Figura 13 – Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ para o BC-800.....	65
Figura 14 – Espectro na região do IV da CP.....	66
Figura 15 - (a) Espectro na região do IV do BC-400 e; (b) dos demais adsorventes. ....	67
Figura 16 –Potencial zeta do BC-800 em função do pH, apresentando seu ponto isoelétrico.....	68
Figura 17 - Imagem do MEV da CP.....	69
Figura 18 - Imagem do MEV do BC-400.....	69
Figura 19 – Imagem do MEV do BC-600.....	69
Figura 20 – Imagem do MEV do BC-700.....	70
Figura 21 – Imagem do MEV do BC-800.....	70
Figura 22 - Imagem do MEV do BC-900.....	70
Figura 23 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos em diferentes concentrações iniciais de chumbo.....	71
Figura 24 - Ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais.....	77



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de pirólise .....	33
Tabela 2 – Dados da legislação brasileira para o teor de chumbo permitido em diferentes tipos de águas. ....	37
Tabela 3 – Comparação das áreas superficiais e capacidade de adsorção de <i>biochar</i> obtido de diversas matérias-primas para a adsorção de Pb(II) de soluções. ....	43
Tabela 4 – Aplicações da casca de pinhão em sua forma natural ou modificada para adsorção de diferentes contaminantes em batelada .....	45
Tabela 5 – Dados da meia-fração do experimento fatorial proposto para estudo da pirólise .....	50
Tabela 6 - Programação utilizada na análise imediata da CP.....	52
Tabela 7 - Comparação dos resultados da análise imediata de algumas cascas. ....	56
Tabela 8 – Dados da taxa de aquecimento média alcançada para cada caso.....	57
Tabela 9 - Resultados de cada carvão em relação ao rendimento e capacidade de adsorção. ....	58
Tabela 10 – Médias das respostas para experimentos realizados a uma mesma temperatura .....	59
Tabela 11 - Resultados de rendimento da pirólise e capacidade de adsorção dos <i>chars</i> (taxa de aquecimento: 90 °C·min <sup>-1</sup> ; vazão: 100 mL·min <sup>-1</sup> ; tempo: 1 h)...	63
Tabela 12 - Resultados da caracterização textural .....	64
Tabela 13 – Dados dos ajustes dos modelos cinéticos (Temperatura de 25 °C, pH 4,00, 120 rpm, concentração do <i>biochar</i> 3 g·L <sup>-1</sup> ) .....	75
Tabela 14 – Comparação entre os modelos PSO e Elovich e a quantas vezes o melhor modelo é mais correto que o outro .....	76
Tabela 15 – Valores obtidos pela regressão não-linear dos modelos estudados	77



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Principais métodos de remoção de metais pesados da água .....36



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
b.s.	Base seca
BC-X	<i>Biochar</i> produzido à temperatura X
BRDE	Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul
CA-EQA	Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CP	Casca de pinhão seca e moída (1,70 – 3,36 mm)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IBI	<i>International Biochar Initiative</i>
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
OMS/WHO	Organização Mundial da Saúde/ <i>World Health Organization</i>
PCZ	Ponto de Carga Zero
Rend.	Rendimento do <i>biochar</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

$q_t$	Quantidade adsorvida a um tempo $t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$k_p$	Constante cinético do modelo de Pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$t$	Tempo (min)
$k_s$	Constante cinético do modelo de Pseudo-segunda-ordem ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{AV}$	Constante cinético do modelo de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ )
$n_{AV}$	Ordem fracionária do modelo de Avrami
$\alpha$	Taxa inicial de adsorção do modelo de Elovich ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$\beta$	Constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$Q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração no sobrenadante após atingido o equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de equilíbrio do modelo de Freundlich [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$ ]
$1/n$	Parâmetro do modelo de Freundlich
$K_S$	Constante de equilíbrio do modelo de Sips ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_S}$
$1/n_S$	Parâmetro do modelo de Sips
$K_{RP}$	Constante de equilíbrio do modelo de Redlich-Peterson ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$a_{RP}$	Constante do modelo de Redlich-Peterson ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-\beta_{RP}}$
$\beta_{RP}$	Número adimensional
$m_{CP}$	Massa da casca de pinhão (g)
$m_{BC}$	Massa do <i>biochar</i> (g)
$m_{\text{conj.}}$	Massa do conjunto barquinha + <i>biochar</i> (g)
$m_{\text{barq.}}$	Massa da barquinha (g)
$C_0$	Concentração de chumbo inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_t$	Concentração de chumbo a um tempo $t$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

V            Volume de solução (mL)  
m            Massa de adsorvente utilizada (mg)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1 OBJETIVOS .....	26
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>26</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>26</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
2.1 PINHÃO .....	27
2.2 BIORSORVENTES .....	29
2.3 PIRÓLISE .....	31
<b>2.3.1 Biochar</b> .....	<b>34</b>
2.4 METAIS PESADOS .....	34
<b>2.4.1 Chumbo</b> .....	<b>37</b>
2.5 ADSORÇÃO .....	38
<b>2.5.1 Modelos cinéticos</b> .....	<b>39</b>
<b>2.5.2 Modelos de equilíbrio (isotermas de adsorção)</b> .....	<b>40</b>
<b>2.5.3 Critério de informação de Akaike (AIC)</b> .....	<b>41</b>
2.6 ESTADO DA ARTE DA APLICAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS COMO ADSORVENTES .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES .....	48
3.2 PREPARO DA BIOMASSA .....	48
3.3 PIRÓLISE .....	48
<b>3.3.1 Planejamento fatorial da pirólise – triagem</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.2 Otimização das condições</b> .....	<b>50</b>
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	50
3.5 ESTUDOS CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO .....	51
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	52
<b>3.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>52</b>
<b>3.6.2 Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	<b>52</b>

<b>3.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>53</b>
<b>3.6.4 Potencial zeta .....</b>	<b>53</b>
<b>3.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>53</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE IMEDIATA DA CASCA DE PINHÃO (CP).....	55
4.2 EFEITOS DOS PARÂMETROS DA PIRÓLISE .....	57
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	64
4.4 ESTUDO CINÉTICO.....	71
4.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO .....	77
<b>5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....</b>	<b>79</b>
5.1 CONCLUSÃO.....	79
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	79
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente e de seus recursos tem sido tema de diversos debates há algumas décadas. O aumento populacional e da industrialização, bem como o padrão de vida atual, têm levado a uma geração cada vez maior de resíduos. Muitas vezes esses resíduos têm como destino final os ambientes aquáticos, sejam rios e lagos ou mesmo reservatórios subterrâneos. Com isso, ecossistemas inteiros acabam sendo prejudicados e a disponibilidade de água própria para consumo é reduzida, requerendo tratamentos cada vez mais complexos.

A contaminação por metais pesados é uma das mais preocupantes do ponto de vista ambiental devido à alta toxicidade desses metais e sua tendência de acumulação.

O chumbo, um dos principais representantes desse grupo, é utilizado em indústrias de tintas, baterias e na composição de ligas metálicas. A legislação de diversos países é especialmente rigorosa quanto à presença de chumbo nas águas e vários métodos são utilizados para removê-lo. O emprego do carvão ativado para esse fim é um dos mais indicados, mas seu custo acaba tornando inviável sua utilização em grande escala.

O emprego de biomassa tem chamado a atenção em vários processos, que vai desde a produção de energia até a obtenção de produtos químicos. Ela também vem sendo aplicada em processos de adsorção como uma alternativa sustentável e mais econômica aos carvões ativados. Quando utilizada em processos termoquímicos, como a pirólise, gera, além de produtos voláteis, o *biochar*, um sólido que também pode ser usado em processos adsorptivos.

As propriedades do *biochar* vão depender da biomassa escolhida, bem como de outros fatores envolvidos na sua produção, como a temperatura. O estudo dessas condições é de fundamental importância para a obtenção de adsorventes que sejam, além de economicamente mais atrativos, eficientes a ponto de competir com as atuais alternativas ou até mesmo substituí-las.

Nesse contexto, o uso da casca de pinhão oferece algumas oportunidades. Encontrar uma destinação para esse resíduo pode servir de incentivo para a industrialização da cadeia produtiva do pinhão, bem como para a conservação da espécie *Araucaria angustifolia*, ameaçada de extinção.

Desta forma, a principal motivação deste trabalho foi produzir um adsorvente a partir da pirólise da casca de pinhão que fosse capaz de remover íons chumbo da água, otimizando suas condições de produção.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar como as condições de pirólise da casca de pinhão afetam a performance do *biochar* utilizado para a remoção de íons Pb(II) de solução aquosa.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- determinar as condições ótimas de pirólise para a produção de *biochar* em termos de sua capacidade de adsorção de íons Pb(II);
- verificar como as condições de pirólise afetam as propriedades texturais e físico-químicas do *biochar*;
- definir os modelos cinéticos e de equilíbrio que melhor descrevem o processo de adsorção nesse sistema.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

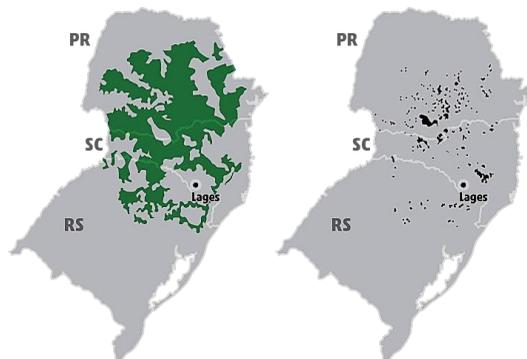
### 2.1 PINHÃO

A *Araucaria angustifolia*, espécie da família Araucariceae, é a única do gênero *Araucaria* encontrada no Brasil, sendo vulgarmente conhecida como “araucária”, “pinheiro-brasileiro”, “pinheiro-do-Paraná”, entre outros (BRDE, 2005; CONAB, 2014). É uma planta dióica, ou seja, com árvores masculinas e femininas, com predominância das primeiras mesmo em plantios (CONAB, 2014; RBMA, 2004).

Planta nativa da Mata Atlântica brasileira, está fortemente ligada à história econômica, social e cultural da região sul do Brasil, local de maior ocorrência da espécie, que também pode ser encontrada nos estados de São Paulo e Minas Gerais (CONAB, 2014).

Da araucária são obtidos diversos produtos madeireiros e não-madeireiros, especialmente a madeira em tora e a semente (pinhão) (BRDE, 2005). Em virtude da qualidade de sua madeira para a fabricação de móveis e para a produção de papel e celulose, sua intensa exploração a colocou como uma das espécies da flora ameaçadas de extinção (BRASIL, 2014; EMBRAPA, 2014). A Figura 1 apresenta a comparação entre a área de ocorrência natural da floresta de araucárias e a área atual. Estimativas apontam que resta apenas 1% dessa floresta (EMBRAPA, 2014).

Figura 1 - Mapa da região sul do Brasil comparando a distribuição original da mata de araucárias (esq.) e a distribuição atual (dir.)



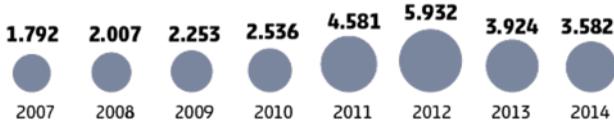
Fonte: CASAGRANDE e VIEIRA (2016).

Já o pinhão, encontrado no interior das pinhas produzidas pelas árvores femininas, faz parte da culinária e da cultura do sul do país, sendo o Paraná seu maior produtor, seguido por Santa Catarina, como mostram os dados da Figura 2 (CASAGRANDE; VIEIRA, 2016; CONAB, 2014). Sua polpa, a parte comestível, precisa ser cozida, pois é muito dura. Do ponto de vista alimentício, apresenta alto valor nutricional (CONAB, 2014).

Figura 2 - Produção de pinhão nos estados do sul do Brasil e no país. Dados em toneladas.

#### POR ESTADOS DO SUL

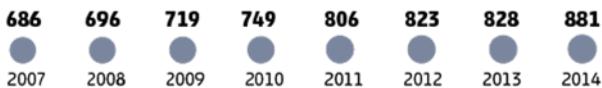
##### Paraná



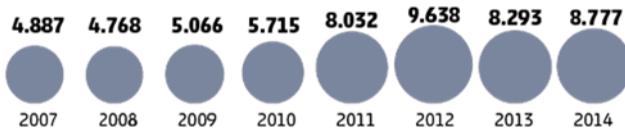
##### Santa Catarina



##### Rio Grande do Sul



##### BRASIL



Fonte: CASAGRANDE E VIEIRA (2016).

Considerando-se a necessidade de proteção dessa espécie, a Portaria Normativa DC nº 20 de 1976 estabelece que a colheita do pinhão só pode ser realizada após o dia 15 de abril e proíbe o abate de pinheiros

adultos portadores de pinha de abril a junho (IBDF, 1976). Além disso, sua recomposição tem recebido incentivos, como o Pagamento por Serviços Ambientais (PSA), em que empresas privadas, visando compensar suas emissões de gases do efeito estufa, pagam a produtores rurais pelo plantio de mudas de araucária em suas propriedades (EMBRAPA, 2014).

## 2.2 BIORSORVENTES

O conceito de biossorção tem evoluído ao longo dos anos. De forma simplificada, é um processo físico-químico de remoção de substâncias por materiais biológicos, sejam micro-organismos inativados (bactérias, fungos e leveduras) ou outras biomassas (sub-produtos agrícolas, resíduos industriais etc.) (FOMINA; GADD, 2014; LESMANA et al., 2009; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008). Praticamente qualquer biomassa possui a capacidade de retirar componentes de interesse de soluções, embora nem todos sejam adequados para essa finalidade (LESMANA et al., 2009). Algumas características desejáveis para os biossorventes são (LESMANA et al., 2009):

- alta capacidade de adsorção;
- grande disponibilidade local;
- baixo valor e baixa aplicabilidade em outras atividades; e
- facilidade de recuperação do adsorbato e reusabilidade do biossorvente.

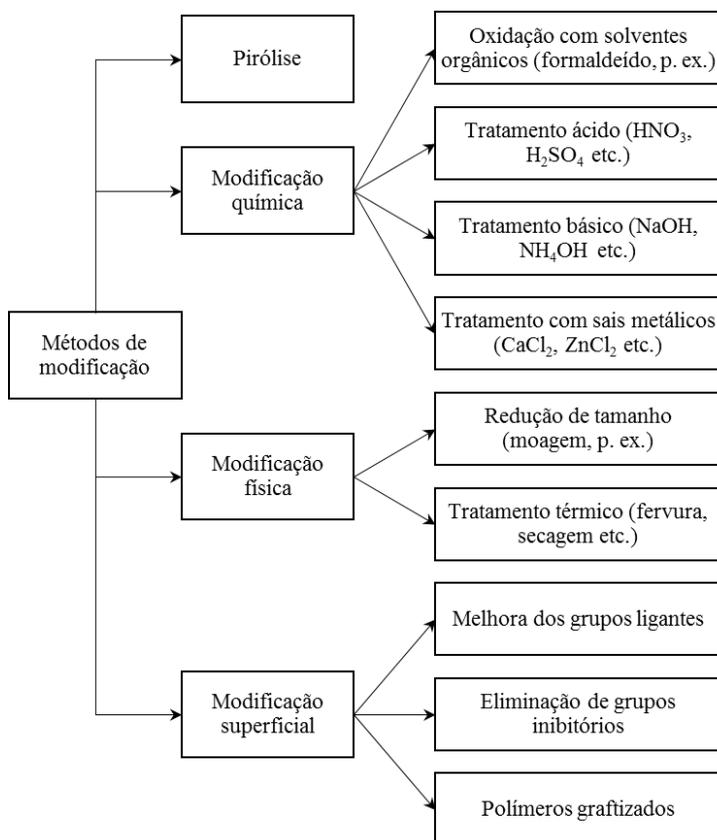
Alguns autores consideram que a capacidade de adsorção deve ser o fator decisivo na escolha do biossorvente (CHOJNACKA, 2010).

As principais vantagens da biossorção sobre os métodos tradicionais são: alta eficiência, baixo custo, simplicidade e grande disponibilidade de materiais (FOMINA; GADD, 2014; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008). No entanto, a aplicação de biomassa pode ter desvantagens importantes, como sua perecibilidade e questões sobre o descarte dos adsorventes carregados e sua reutilização (FOMINA; GADD, 2014). Além disso, o uso de biomassa não tratada abre a possibilidade de liberação de compostos solúveis no sistema e aumento da demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente) (NGUYEN et al., 2013).

É recomendável que as biomassas sejam pré-tratadas antes de serem utilizadas nos processos de biossorção. Métodos físicos ou

mecânicos são simples e de baixo custo, mas também de baixa eficiência quando comparados aos processos químicos (FOMINA; GADD, 2014). Nestes, o uso de agentes químicos para modificar a superfície ou aumentar a porosidade dos materiais acarretam aumento dos custos e da perda de massa, além de gerarem resíduos que precisariam de descarte adequado (FOMINA; GADD, 2014; NGUYEN et al., 2013). O *biochar* produzido em processos termoquímicos, como a pirólise, também é uma opção viável (NGUYEN et al., 2013). A Figura 3 mostra um esquema com as possibilidades.

Figura 3 - Principais métodos de modificação de bioSORVENTES



Fonte: Adaptado de NGUYEN et al. (2013).

## 2.3 PIRÓLISE

Processos termoquímicos de conversão podem ser definidos como processos que usam energia térmica e catalisadores para a conversão de matérias-primas em produtos com maior valor energético, sendo uma alternativa promissora dentre as opções de energia renovável (BABU, 2008; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015). Os principais métodos são: pirólise, gaseificação, liquefação e combustão (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

A pirólise é um processo no qual a matéria orgânica é decomposta pelo aquecimento em atmosfera livre de agentes oxidantes (especialmente o oxigênio), gerando um produto sólido rico em carbono e uma mistura de materiais voláteis (BABU, 2008; BROWNSORT, 2009; COLLARD; BLIN, 2014; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

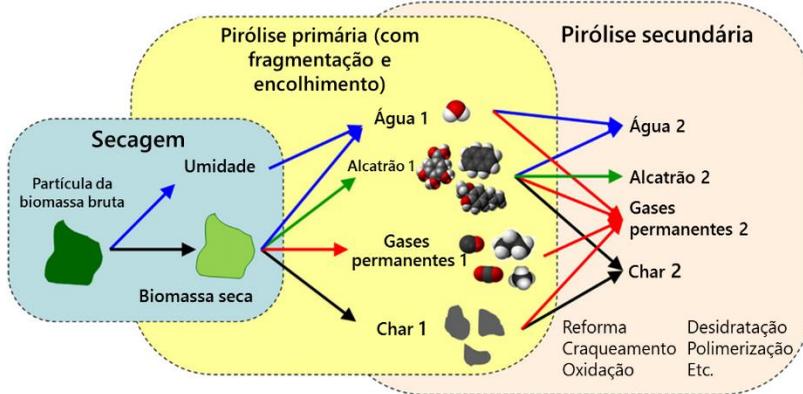
O produto sólido da pirólise, denominado *char*, *biochar*, carvão ou coque, geralmente retém a maior parte do carbono presente originalmente no material. Os voláteis podem ser parcialmente condensados, dando origem a uma fração líquida chamada de alcatrão ou bio-óleo, restando uma fração de gases não-condensáveis conhecida como gás de síntese (*syngas*) (BROWNSORT, 2009; CHEN et al., 2014).

Os mecanismos reacionais envolvidos na pirólise são complexos devido à formação de centenas de produtos intermediários (BABU, 2008). No entanto, de uma maneira geral, os principais fenômenos que ocorrem durante as reações são (BABU, 2008; COLLARD; BLIN, 2014; NEVES et al., 2011):

- transferência de calor de uma fonte de aquecimento levando ao aumento da temperatura das partículas; a umidade é retirada e diferentes ligações químicas começam a ser quebradas, com liberação de voláteis e rearranjos na matriz da biomassa, que formam o *char* inicial;
- transferência de calor entre os voláteis, mais quentes, e partículas ainda não pirolisadas, mais frias; como consequência, pode haver condensação de parte dos voláteis, levando à formação de alcatrão;
- reações secundárias catalisadas pela superfície quente do *char* (autocatalíticas): os voláteis podem ser fragmentados em moléculas ainda menores, bem como moléculas pequenas podem reagir com a matriz sólida formando o *char* ou se condensarem, aumentando a fração líquida.

Um esquema dessas etapas está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração das reações que ocorrem durante a pirólise.



Fonte: Adaptado de NEVES et al. (2011).

A extensão dessas etapas e, conseqüentemente, a distribuição relativa dos produtos da pirólise, bem como suas composições e características dependerão de parâmetros do processo. Os principais deles são (WANG et al., 2013):

- tamanho de partícula – interfere nos processos de transferência de calor e de massa. De uma forma geral, partículas menores permitem maior homogeneidade da temperatura e favorecem a formação de voláteis, especialmente os não-condensáveis. Para partículas maiores, ao contrário, há um gradiente de temperatura entre o centro e as partes mais externas da partícula, favorecendo rearranjos internos e o rendimento do *biochar*;
- temperatura – é um dos fatores mais importantes, uma vez que a cinética das reações está intimamente relacionada a ele. Temperaturas mais altas favorecem a formação de voláteis e o carvão tende a ter uma estrutura de poros mais desenvolvida;
- taxa de aquecimento – taxas mais altas favorecem as quebras de ligação, com maior formação de produtos mais voláteis, enquanto o oposto acontece com taxas mais baixas, que favorecem a formação do produto sólido;

- vazão de gás – contribui para a transferência de calor e afeta o tempo de residência e concentração dos voláteis no reator. Com isso, pode afetar a extensão das reações secundárias;
- matéria-prima – a composição da biomassa tem grande efeito sobre a pirólise. A hemicelulose e a celulose são degradadas em uma faixa mais estreita e mais baixa de temperatura em relação à lignina. Sólidos com maior teor de lignina tendem a favorecer a formação do *biochar*;
- tempo – refere-se ao tempo em que o material fica submetido à temperatura máxima definida para o processo. Embora possa não afetar o processo tanto quanto a temperatura, pode ter influência na distribuição de produtos e na característica deles: um maior tempo, mesmo em temperaturas moderadas, tende a maximizar a produção do *biochar*.

Em resumo, qualquer fator que favoreça o contato entre a fração sólida e os voláteis, bem como as reações de recombinação, tende a favorecer a formação de *biochar*.

A pirólise pode ser classificada com base nos parâmetros de temperatura e tempo de residência conforme mostra a Tabela 1.

A pirólise possui diversas vantagens em relação a outros processos: é versátil, pois oferece mais possibilidades de aproveitamento da biomassa, podendo ser um processo de produção de energia e/ou de químicos de interesse (BABU, 2008; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015); é mais eficiente em relação ao tempo de reação e a capacidade de “destruição” da matéria orgânica do que processos bioquímicos/biológicos (ZHANG, XU e CHAMPAGNE, 2010).

Tabela 1 - Tipos de pirólise

	<b>Lenta</b>	<b>Rápida</b>	<b>Flash</b>	<b>Intermediária</b>	<b>Vácuo</b>
Temperatura (°C)	550-950	850-1250	900-1300	500-650	300-600
Taxa de aquecimento (°C·s <sup>-1</sup> )	0,1-1,0	10-200	>1000	1,0-10	0,1-1,0
Tempo de residência (gases) (s)	300-550	0,5-10	-	0,5-20	0,001-1
Tempo de residência (sólidos) (s)	450-550	0,5-10	<0,5	-	-
Pressão (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01-0,02
Tamanho de partícula (mm)	5-50	<1	<0,2	1-5	-

Fonte: Adaptado de BABU (2008); TRIPATHI, SAHU e GANESAN (2016)

### 2.3.1 Biochar

*Biochar* pode ser definido como “um material sólido obtido pela conversão termoquímica de uma biomassa em atmosfera rarefeita de oxigênio” (IBI, 2016, tradução nossa). Suas aplicações incluem remediação de solos, sequestro de carbono, produção de energia e, mais recentemente, como material adsorvente (AHMAD et al., 2014; MOHAN et al., 2014; NGUYEN et al., 2013). As reações envolvidas em sua formação, tais como desidratação, descarboxilação e ciclização, levam à perda de grupos funcionais e dão origem a um material com uma estrutura poliaromática (WANG; CAMPS-ARBESTAIN; HEDLEY, 2013).

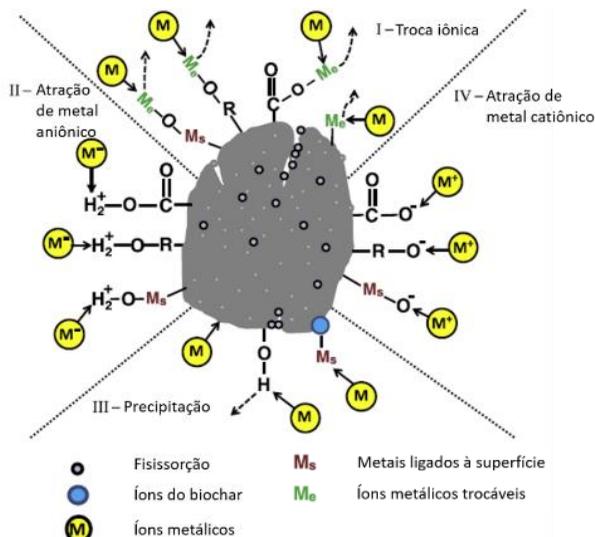
No entanto, suas propriedades físicas, químicas e mecânicas vão depender das suas condições de produção, sendo preciso otimizá-la para cada aplicação específica (MOHAN et al., 2014). O uso da biomassa para a produção de *biochar* não oferece apenas vantagens econômicas, mas também ambientais: contribui para mitigação das mudanças climáticas e, diferentemente dos carvões ativados, pode ser utilizado sem modificações, embora possa ser usado como precursor deste (AHMAD et al., 2014; NGUYEN et al., 2013).

No que se refere à sua aplicação como adsorvente, o *biochar* já foi utilizado para a remoção de poluentes orgânicos (corantes, pesticidas etc.) e inorgânicos, como metais pesados (MOHAN et al., 2014). Alguns mecanismos foram propostos para explicar a interação entre *biochar* e os metais e estão apresentados na Figura 5. O mecanismo de troca iônica ocorre principalmente com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , enquanto em grupos carboxila e hidroxila podem acontecer complexações ou atração do cátion, a depender da carga da superfície (LU et al., 2012). Outra possibilidade é a ocorrência de precipitações na superfície.

## 2.4 METAIS PESADOS

São considerados metais pesados os elementos cujas massas atômicas variam entre 63,5 e 200,6 e cuja massa específica seja maior que 5,0 (FU; WANG, 2011). Esses metais causam grande preocupação ambiental, uma vez que são recalcitrantes, não-biodegradáveis e tendem a se acumular, sendo zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e cromo alguns dos mais importantes exemplos (FU; WANG, 2011; NGUYEN et al., 2013). As principais fontes de contaminação são as indústrias de fertilizantes, baterias, pesticidas e atividades de mineração, entre outros (FU; WANG, 2011).

Figura 5 – Mecanismos propostos para a adsorção de metais em *biochar*.



Fonte: Adaptado de AHMAD et al. (2014).

Vários métodos são empregados para a remoção desses poluentes da água. Os mais tradicionais, como a precipitação e a coagulação, apesar de serem relativamente simples e baratos, exigem controle rigoroso de pH e geram resíduos que exigem condições adequadas de armazenamento. Métodos eletroquímicos e de uso de membrana exigem altos custos para implementação e manutenção. Outra alternativa é o uso de carvões ativados que, apesar de serem eficientes, também têm custos que desestimulam sua utilização em larga escala. Outra opção são os biossorbentes e outros adsorbentes alternativos, que tenham custo mais competitivo, mantendo a alta eficiência (BARAKAT, 2011; FU e WANG, 2011; NGUYEN et al., 2013). O Quadro 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens desses métodos.

Quadro 1 – Principais métodos de remoção de metais pesados da água

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Precipitação	Facilidade de operação, baixo custo, remoção da maioria dos metais	Formação de lama e problemas com seu descarte
Coagulação	Deposição da lama	Alto consumo de reagentes e alto custo
Troca iônica	Regeneração dos materiais, seletivo	Alto custo e menor número de metais removidos
Métodos eletroquímicos	Seletivos e sem consumo de químicos	Alto investimento e custo de manutenção
Adsorção	Maioria dos metais pode ser retirado com alta eficiência	Custo do carvão ativado, descarte
Biossorção	Baixo custo, alta eficiência	Saturação precoce, potencial limitado ao desenvolvimento biológico, descarte
Membranas	Necessidade de pouco espaço e baixas pressões; alta seletividade	Alto custo operacional por incrustações na membrana
Fotocatálise	Remove metais e poluentes orgânicos simultaneamente	Duração longa, aplicação limitada

Fonte: Adaptado de BARAKAT (2011) e NGUYEN et al. (2013)

### 2.4.1 Chumbo

O chumbo é um poluente que está presente na água e no ar. Neste, é derivado especialmente das emissões de automóveis devido ao uso de um antidetonante usado na gasolina, que no Brasil foi substituído pelo etanol; naquele, a principal fonte são os efluentes industriais de mineradoras e indústrias de baterias (FU; WANG, 2011).

Sua toxicidade está relacionada à sua capacidade de interagir com todas as estruturas do organismo, causando sintomas como anemia, fraqueza muscular, gosto metálico na boca, falha renal e danos neurológicos, entre outros (ATSDR, 2004; FU; WANG, 2011; GOLIN, 2007).

No Brasil, a legislação permite concentrações que variam de 0,01 a 0,033 mg·L<sup>-1</sup> de chumbo total, dependendo da destinação da água (BRASIL, 2005). No caso de efluentes, esse valor pode chegar a 0,5 mg·L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2011). Com relação à potabilidade, a legislação brasileira adota o valor de 0,01 mg·L<sup>-1</sup>, mesmo valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2011). A Tabela 2 resume esses dados.

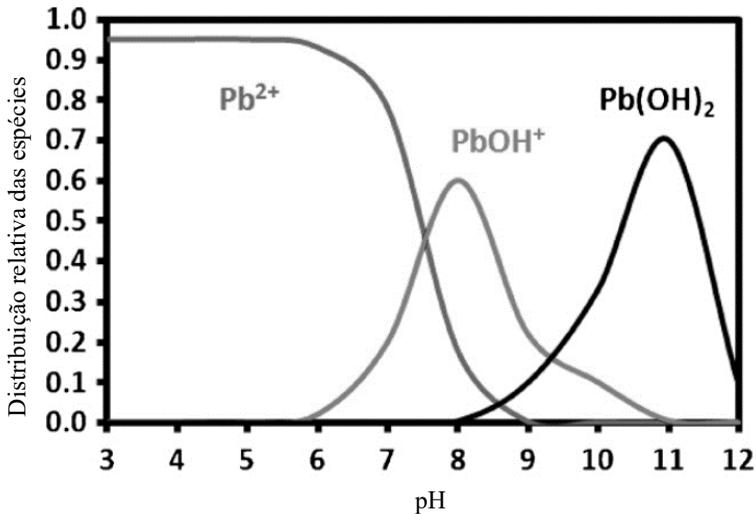
Tabela 2 – Dados da legislação brasileira para o teor de chumbo permitido em diferentes tipos de águas.

	Classe <sup>d</sup>	Pb total permitido (mg·L <sup>-1</sup> )
Águas doces (salinidade ≤ 0,5%) <sup>a</sup>	1	0,01
	2	0,01
	3	0,033
Águas salobras (salinidade entre 5 e 30%) <sup>a</sup>	1	0,01
	2	0,21
Águas salinas (salinidade > 30%) <sup>a</sup>	1	0,01
	2	0,21
Efluentes (padrão de lançamento) <sup>b</sup>	-	0,5
Padrão de potabilidade <sup>c</sup>	-	0,01

<sup>a</sup> BRASIL, 2005 <sup>b</sup> BRASIL, 2011 <sup>c</sup> MS, 2011. <sup>d</sup>As classes referem-se ao uso da água: a classe 1 envolve um contato mais direto e tratamento mais simples (consumo humano, aquicultura, irrigação de hortaliças, p. ex.), enquanto as classes 2 e 3 destinam-se a fins de menor impacto direto (irrigação de jardins e pesca amadora, p. ex.) (BRASIL, 2005).

O comportamento e os efeitos do chumbo no meio ambiente são influenciados pela sua especiação, que é a existência de diferentes formas químicas de um metal sob diferentes condições ambientais (SHAHID; PINELLI; DUMAT, 2012). O pH é um dos fatores mais relevantes para a determinação da espécie metálica presente em meios aquosos (GUPTA; AGARWAL; SALEH, 2011). A Figura 6 ilustra de forma simplificada a influência do pH na especiação do chumbo. Em valores de pH abaixo de 6, predomina a forma iônica  $Pb^{2+}$ , enquanto em valores mais altos de pH várias espécies com diferentes cargas podem estar presentes, podendo ainda ocorrer a precipitação do  $Pb(OH)_2$  (GUPTA; AGARWAL; SALEH, 2011).

Figura 6 - Especiação do chumbo em função do pH



Fonte: GUPTA; AGARWAL; SALEH (2011).

## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um dos métodos mais utilizados para a remoção de contaminantes de diferentes meios. Na tentativa de se explorar ou produzir novos adsorventes, e para entender apropriadamente o processo, é essencial estabelecer seus parâmetros cinéticos e de equilíbrio (AZIZIAN, 2004; FOO; HAMEED, 2010). A seguir, são discutidos alguns modelos propostos na literatura para esse fim.

### 2.5.1 Modelos cinéticos

Um dos modelos cinéticos de maior simplicidade é o chamado de pseudo-primeira-ordem, apresentado na Equação 1 (LAGERGREN, 1898). Apesar de sua simplicidade, é largamente empregado para descrever a adsorção de poluentes em ambientes aquáticos (QIU et al., 2009)

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_p t)] \quad (1)$$

na qual,

$q_t$ : quantidade adsorvida a um tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$k_p$ : constante cinética do modelo ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ : tempo (min)

Outro modelo também bastante aplicado, de pseudo-segunda-ordem, admite que a adsorção seja de segunda ordem e que esta é a etapa limitante do processo (HO; MCKAY, 1999) (Equação 2).

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + k_s q_e t} \quad (2)$$

na qual,

$k_s$ : constante cinética do modelo ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Apesar dos modelos anteriores serem os mais frequentemente encontrados nos trabalhos de adsorção, havia a necessidade de se propor um modelo que contemplasse uma cinética fracionária. O modelo de Avrami, apresentado na Equação 3, foi baseado na cinética de decomposição térmica (LOPES et al., 2003).

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \exp[-k_{AV} t]^{n_{AV}} \right\} \quad (3)$$

na qual,

$k_{AV}$ : constante cinética do modelo ( $\text{min}^{-1}$ )

$n_{AV}$ : ordem fracionária

Por fim, tem-se o modelo de Elovich (QIU et al., 2009), apresentado na Equação 4, especialmente útil para a descrição da

adsorção de gases em sólidos heterogêneos e nos sistemas que envolvem quimissorção. No entanto, alguns trabalhos vêm aplicando esse modelo para o processo de adsorção de poluentes de efluentes líquidos (QIU, 2009; VAGHETTI et al., 2008)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

na qual,

$\alpha$ : taxa inicial de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$\beta$ : constante de desadsorção ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

### 2.5.2 Modelos de equilíbrio (isotermas de adsorção)

O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) foi originalmente desenvolvido para adsorção em sistemas gás-sólido, mas é utilizado para descrever os mais variados sistemas (FOO; HAMEED, 2010). Sua formulação, empírica, pressupõe a formação de uma monocamada em um número finito de sítios energeticamente equivalentes, não havendo interação entre sítios vizinhos e moléculas já adsorvidas (LANGMUIR, 1918). Dessas considerações, tem-se a Equação 5,

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx.}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

na qual,

$Q_{\text{máx.}}$ : capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$K_L$ : constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$C_e$ : concentração no sobrenadante após atingido o equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

A isoterma de Freundlich descreve uma adsorção não-ideal e reversível, não restrita à formação de uma monocamada. Assume que os sítios mais energéticos são ocupados primeiro, até que a energia de adsorção tenha decrescido (exponencialmente) até o fim do processo (FREUNDLICH, 1906). O modelo está apresentado na Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

na qual,

$K_F$ : constante de equilíbrio do modelo [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$ ]  
 $1/n$ : parâmetro do modelo. Para valores  $<1$ , há indicativo de quimissorção.

O modelo de Sips (SIPS, 1948), apresentado na Equação 7, é uma combinação dos modelos anteriores: para baixas concentrações do adsorbato, reduz-se ao modelo de Freundlich, enquanto prevê a monocamada característica do modelo de Langmuir para altas concentrações (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx.}} K_S C_e^{1/n_s}}{1 + K_S C_e^{1/n_s}} \quad (7)$$

na qual,

$K_S$ : constante de equilíbrio do modelo ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>-1/n</sup>

$1/n_s$ : parâmetro do modelo

O modelo de Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959), é estabelecido pela Equação 8. Também é um modelo híbrido entre os modelos de Langmuir (reduzindo-se a este quando  $\beta_{RP}$  se aproxima da unidade) e Freundlich (reduzindo-se a este quando  $\beta_{RP}$  se aproxima de zero), com o acréscimo de um parâmetro. Pode ser aplicado para uma ampla faixa de concentrações, sendo um modelo bastante versátil (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (8)$$

na qual,

$K_{RP}$ : constante de equilíbrio do modelo ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$a_{RP}$ : constante do modelo ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>- $\beta_{RP}$</sup>

$\beta_{RP}$ : número adimensional ( $0 < \beta_{RP} \leq 1$ )

### 2.5.3 Critério de informação de Akaike (AIC)

O critério de informação de Akaike (AIC) baseia-se na teoria da informação e na estimativa por máxima verossimilhança para determinar qual modelo é mais provável de estar correto e quantificar quão mais

provável (AKAIKE, 2011; MALASH; EL-KHAIARY, 2010; WANG, 2012). Foi o primeiro modelo de seleção a ganhar a atenção dos estatísticos e ainda hoje é um dos mais conhecidos e utilizados para esse fim (AKAIKE, 2011).

O valor de AIC pode ser positivo ou negativo, mas seu sinal não importa: em termos absolutos, quanto menor, melhor (MALASH; EL-KHAIARY, 2010).

## 2.6 ESTADO DA ARTE DA APLICAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS COMO ADSORVENTES

Diversos materiais alternativos vêm sendo estudados para a remoção de uma ampla gama de contaminantes. Entretanto, poucos trabalhos dedicaram-se à aplicação de *biochar* como alternativa para a adsorção de chumbo. Esses trabalhos estão apresentados na Tabela 3.

A maioria dos estudos foi realizada com a pirólise de resíduos madeireiros em temperaturas abaixo de 600 °C e, com exceção do bagaço de cana, foram reportados valores de capacidade de adsorção que podem ser considerados baixos.

A casca de pinhão já foi utilizada como biossorvente tanto em sua forma natural como modificada para a remoção de metais e corantes de efluentes aquosos. Uma breve descrição dos trabalhos está apresentada na Tabela 4. É possível perceber que os diversos tratamentos causaram aumento significativo das áreas superficiais e, em geral, da capacidade de adsorção dos materiais. No entanto, nenhum dos trabalhos trata da pirólise da casca de pinhão.

Dessa forma, até onde se saiba, este é o primeiro trabalho a estudar a conversão termoquímica da casca de pinhão e a utilizar o *biochar* para o processo de adsorção. O chumbo foi escolhido pela sua importância como contaminante e pelo reduzido número de trabalhos encontrados em que *biochars* foram utilizados para remoção desse metal.

Tabela 3 – Comparação das áreas superficiais e capacidade de adsorção de *biochar* obtido de diversas matérias-primas para a adsorção de Pb(II) de soluções.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Condição de pirólise ótima</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacidade máxima de adsorção (mg·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Resíduos da poda de pereiras		134,2	26,2	
Resíduos da poda de macieiras	T = 600 °C; t = 4 h; taxa = 10 °C·min <sup>-1</sup>	99,4	17,7	PARK et al. (2015)
Resíduos da poda de caquizeiros		114,1	19,9	
Bagaço de cana	T = 250 °C; t = 2 h; taxa = 10 °C·min <sup>-1</sup>	0,56	20,5	DING et al. (2014)
Bagaço de cana	T < 500 °C	92,3	80,22	ABDELHAFEZ e LI (2016)
Casca de laranja		0,21	24,22	
Carvão ativado comercial (F-400)		984	44,29	
Casca de carvalho	T = 400 e 450 °C; t < 1 min (reator contínuo);	25,4	22,61	MOHAN et al. (2007)
Madeira de carvalho	partículas entre 2 - 6 mm (biochar selecionado: 250-600 µm)	2,04	2,62	
Casca de pinheiro		1,88	3	
Madeira de pinheiro		2,73	4,13	

Resíduos de digestão anaeróbia de laticínios	161,2	> 41,4	INYANG et al. (2012)
Resíduo de digestão anaeróbia de açúcar de beterraba	48,6	40,8	
Carvão comercial	Sem dados	20,9 - 81,8	

Fonte: O autor (2016)

Tabela 4 – Aplicações da casca de pinhão em sua forma natural ou modificada para adsorção de diferentes contaminantes em batelada.

<b>Adsorvente</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Capacidade máxima (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Casca de pinhão natural	63±8		13,4±0,3 20,8±0,4	
Casca de pinhão impregnada com Cr(VI) <sup>b</sup>	300±20	Reactive Red 194 (não-hidrolisado e hidrolisado)	20,7±0,9 29,3±0,3	LIMA et al. (2008)
Casca de pinhão impregnada com HCl	153±10		51,9 ±0,3 76,5±0,8	
Casca de pinhão impregnada com Cr(VI) + HCl	215±15		41,6±0,4 61,1±0,5	
Casca de pinhão natural	63±8	Cr(VI)	240,0	VAGHETTI et al. (2008)
Casca de pinhão natural	63,7		252	
Casca de pinhão carbonizada (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.))	702	Azul de metileno	529	ROYER et al. (2009)
Casca de pinhão carbonizada (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.))	701	Red MX 3B	197	CALVETE et al. (2009)

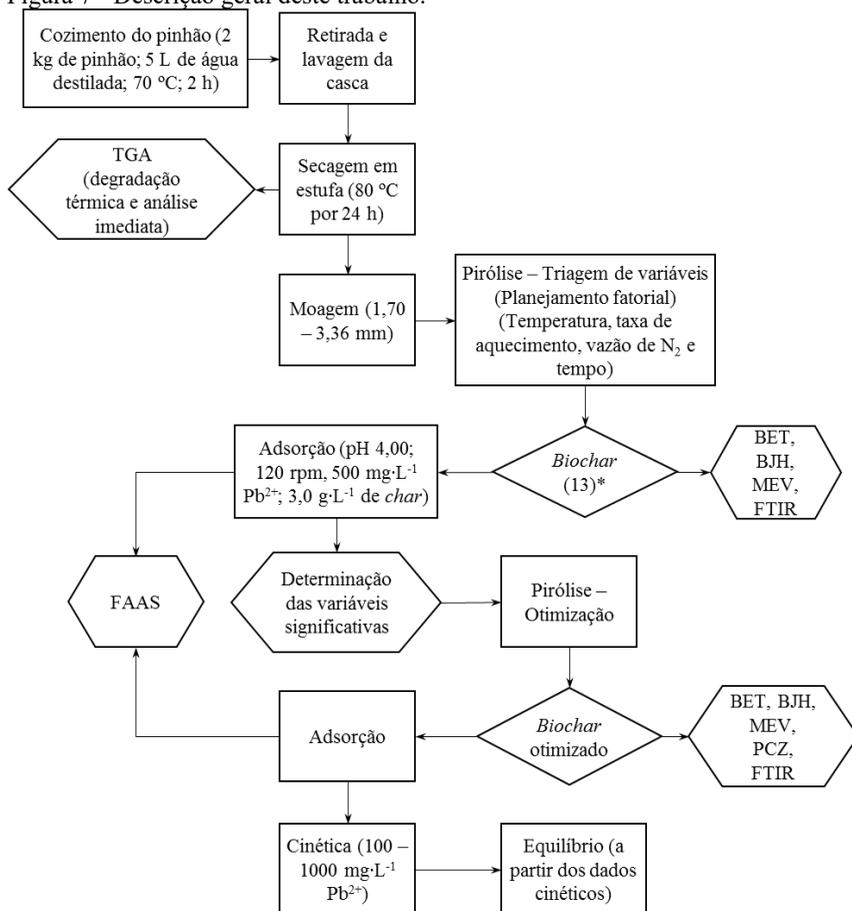
Casca de pinhão carbonizada e ativada (CO <sub>2</sub> )	1436	328	
Casca de pinhão carbonizada (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.))	Sem dados	74,6	CARDOSO et al. (2011)
Casca de pinhão carbonizada e ativada (CO <sub>2</sub> )	Sem dados	446,2	Remazol Black B

Fonte: O autor (2016)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho consistiu em quatro etapas básicas: (i) o preparo do *biochar* por pirólise da casca de pinhão em diferentes condições experimentais; (ii) ensaios de adsorção para determinação das variáveis mais significativas da pirólise (triagem); (iii) produção do *biochar* sob as condições otimizadas (otimização), determinando-se os modelos cinéticos e de equilíbrio da adsorção; e (iv) caracterização dos materiais obtidos. A Figura 6 apresenta um panorama do trabalho.

Figura 7 - Descrição geral deste trabalho.



\* Refere-se ao número de experimentos conduzidos.

Fonte: O autor (2016).

### 3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES

Soluções-estoque de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de chumbo para os ensaios de adsorção foram preparadas utilizando-se  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (LAFAN) e água deionizada. As demais concentrações foram obtidas pela diluição adequada da solução-estoque.

### 3.2 PREPARO DA BIOMASSA

O pinhão foi adquirido em um supermercado local. Cerca de 2 kg da semente foram cozidos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em um b quer de vidro contendo 5 L de  gua. Em seguida, o pinhão foi descascado e as cascas foram secas em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. A casca seca foi então processada em um moinho analítico de facas (QUIMIS Modelo Q298A21) e peneirada, escolhendo-se a fra o cuja granulometria estivesse entre 1,70 e 3,36 mm. Esse material foi designado como CP.

O procedimento   similar ao aplicado em trabalhos anteriores que utilizaram a casca de pinhão para a produ o de adsorventes (ROYER et al., 2009; VAGHETTI et al., 2008). No entanto, nesses trabalhos, a casca do pinhão foi utilizada *in natura* e poderia liberar compostos fenólicos solúveis e comprometer o resultado da adsor o. Dessa forma, etapas adicionais de fervura e lavagem da casca foram requeridas.

### 3.3 PIRÓLISE

Para a obten o do *biochar* que seria utilizado como adsorvente, 2,000 g da casca de pinhão moída e seca (CP) foram pirolisadas em um reator de pirólise horizontal, um cilindro de sílica (32 x 800 mm) aquecido por uma resistência elétrica. Foram estudados quatro parâmetros que afetam o processo: a temperatura final da pirólise, a vazão de inerte ( $\text{N}_2$ ), o tempo de pirólise e a taxa de aquecimento. As medidas de temperatura foram realizadas com um termopar colocado em contato com a biomassa, contida em uma “barquinha” de quartzo. As temperaturas eram registradas em intervalos de tempo de 15 ou 30 s, a depender da taxa de aquecimento, e plotadas em um gráfico de temperatura *versus* tempo, cuja inclina o, dada pela regressão linear, foi considerada a taxa de aquecimento real. Para o controle da temperatura final e da taxa de aquecimento, utilizou-se um Variac. Não se permitia varia es da temperatura superiores a 1%.   entrada do reator foi acoplado o sistema de gás  $\text{N}_2$ , cuja vazão era controlada por um rot metro (OMEGA FL-

2002). Antes do início da pirólise, já com o material devidamente posicionado no interior do reator, circulava-se o gás por 5 min a uma vazão de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  a fim de se garantir uma atmosfera inerte (purga).

### 3.3.1 Planejamento fatorial da pirólise – triagem

Para o estudo da pirólise, utilizou-se uma meia-fração de um planejamento fatorial ( $2^{4-1}$ ) com adição de ponto central. Recorrendo-se a esse artifício, reduz-se o número de experimentos, uma vez que repetições no ponto central podem ser usadas para estimar o erro do planejamento fatorial sem a necessidade de repetição de todos os experimentos (MONTGOMERY, 2009). O objetivo era conhecer o comportamento do sistema e determinar as variáveis mais importantes no desempenho do *biochar* na adsorção. Além disso, avaliou-se a influência dessas variáveis no rendimento de produção de *biochar*, dado pela Equação 9.

$$\text{Rend.} = \frac{m_{\text{CP}} - m_{\text{BC}}}{m_{\text{CP}}} \cdot 100 \quad (9)$$

na qual,

$m_{\text{CP}}$ : massa da biomassa CP (g)

$m_{\text{BC}}$ : massa do *biochar* produzido (g), calculada pela Equação 10

$$m_{\text{BC}} = m_{\text{conj.}} - m_{\text{barq.}} \quad (10)$$

sendo,

$m_{\text{conj.}}$ : massa do conjunto barquinha + *biochar* (g)

$m_{\text{barq.}}$ : a massa da barquinha (g).

A análise dos dados foi realizada no software estatístico Minitab versão 17.1.0, que aleatorizou a ordem dos experimentos, tal como apresentados na Tabela 5.

A faixa de temperaturas escolhida levou em conta o resultado obtido na análise termogravimétrica (TGA) realizada com a casca do pinhão. Os valores da taxa de aquecimento foram escolhidos de forma a cobrir uma grande faixa de experimentos encontrados na literatura, dentro do limite de operação do equipamento. As vazões de inerte foram escolhidos levando-se em conta o tamanho do reator, bem como valores encontrados na literatura. Por fim, o tempo em que as amostras ficariam submetidas à temperatura final deveriam garantir a pirólise do material.

Tabela 5 – Dados da meia-fração do experimento fatorial proposto para estudo da pirólise

	<b>Temperatura</b> (°C)	<b>Taxa de aquecimento</b> (°C·min <sup>-1</sup> )	<b>Vazão</b> (mL·min <sup>-1</sup> )	<b>Tempo</b> (h)
<b>1*</b>	600	50	300	2
<b>2</b>	800	90	500	3
<b>3</b>	800	10	100	3
<b>4</b>	400	10	100	1
<b>5*</b>	600	50	300	2
<b>6</b>	400	90	500	1
<b>7</b>	800	10	500	1
<b>8</b>	400	90	100	3
<b>9</b>	800	90	100	1
<b>10*</b>	600	50	300	2
<b>11*</b>	600	50	300	2
<b>12*</b>	600	50	300	2
<b>13</b>	400	10	500	3

\* Experimentos do ponto central

Fonte: O autor (2016)

### 3.3.2 Otimização das condições

Após a triagem das variáveis mais significativas para o processo, as condições foram otimizadas e a pirólise foi repetida a fim de se obter material para os estudos cinéticos e de equilíbrio. O processo foi o mesmo descrito anteriormente.

### 3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada em erlenmeyers de 100 mL contendo 30 mL da solução-estoque de chumbo 500 mg·L<sup>-1</sup> em banho termostatizado (DIST) a 25 °C sob agitação de 120 rpm por 90 minutos. Cada batelada continha 90,0 mg de *biochar*, o que equivale a 3,00 g·L<sup>-1</sup> do adsorvente. O pH da solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nessa concentração foi medido em um pHmetro (QUIMIS Q400A) apresentando valor 4,00. Este valor não foi alterado ou teve sua variação medida durante ou após o experimento.

A quantificação do chumbo restante na solução foi determinada por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) (Agilent 240FS AA) seguindo-se a norma ASTM D3559 –15. As soluções padrão com concentração de (1,0; 3,0; 5,0; 7,0; e 10)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  foram preparadas utilizando-se um padrão de chumbo  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (SPECSOL) diluído apropriadamente em  $\text{HNO}_3$  (1+499, ou seja, 1 parte de ácido concentrado em 499 partes de água). As curvas de calibração foram obtidas com valor de  $R^2$  superior a 0,990. As alíquotas retiradas dos ensaios de adsorção foram adequadamente diluídas para se enquadrar à faixa de leitura do equipamento (1,0 – 10,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

A quantidade de chumbo adsorvido foi calculada aplicando-se a Equação (11):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (11)$$

na qual

$q_t$ : quantidade de íons adsorvida no *biochar* em um tempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$C_0$ : concentração de chumbo inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$C_t$ : concentração de chumbo em um tempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$V$ : volume de solução (mL)

$m$ : massa de adsorvente utilizada (mg)

### 3.5 ESTUDOS CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO

Após a otimização das condições de produção de *biochar*, foram determinados os modelos cinéticos e de equilíbrio.

Os modelos cinéticos relacionam a capacidade de adsorção com o tempo, fornecendo dados sobre a taxa de adsorção, importante para o projeto de reatores (QIU et al., 2009). Diversas equações foram propostas para descrever os dados de adsorção. Neste trabalho, foram aplicados os modelos descritos na seção 2.5.1.

Os dados cinéticos foram obtidos nas mesmas condições descritas na seção 3.4, exceto quanto às concentrações iniciais de  $\text{Pb}^{2+}$ , que variaram de 100 a 600  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e o tempo, que foi de 18 h. Os dados foram plotados e os modelos ajustados utilizando-se o software Origin versão 8.0.

As isotermas de adsorção relacionam a concentração de adsorbato ainda restante na solução e a quantidade retida no adsorvente quando atingido o equilíbrio. Os dados de equilíbrio foram obtidos a partir dos

estudos cinéticos realizados com diferentes concentrações iniciais de  $Pb^{2+}$  e ajustados utilizando-se os modelos apresentados na seção 2.5.2.

Em ambos os casos, optou-se pelos ajustes não-lineares, que são a melhor forma de se obter os parâmetros desejados (FEBRIANTO et al., 2009).

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 3.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O TGA, realizado em equipamento da Shimadzu (DTG60), teve dois propósitos. O primeiro, realizar a análise imediata do material CP, determinando seu teor de umidade (U), materiais voláteis (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (C). O ensaio teve como base a norma ASTM E1131 – 08. A Tabela 6 mostra a programação utilizada.

Tabela 6 - Programação utilizada na análise imediata da CP

Taxa ( $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Tempo (min)	Gás de arraste
10	30	60	$N_2$
50	50	5	$N_2$
50	110	5	$N_2$
90	950	15	$N_2$
-90	800	0	$N_2$
0	800	60	Ar sintético

O segundo objetivo foi determinar o comportamento de degradação térmica do mesmo material. Neste caso, o material foi aquecido desde a temperatura ambiente à temperatura de  $950^{\circ}C$  sob uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$  sob atmosfera de  $N_2$ .

Em ambos os casos, a amostra utilizada possuía tamanho de partícula inferior a  $210 \mu\text{m}$ .

#### 3.6.2 Adsorção/dessorção de $N_2$

Os ensaios de adsorção/dessorção de  $N_2$  foram realizados na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CA-EQA – UFSC) em equipamento da Quantachrome Instruments (Autosorb-1). As amostras de *biochar*

passaram pela degaseificação sob vácuo a 300 °C por 4 h, enquanto a CP exigiu condições mais brandas de temperatura e, portanto, tempo mais longo (80 °C por 20 h). Em seguida, o material foi submetido à adsorção/dessorção com nitrogênio líquido. A área superficial foi determinada pelo método BET multiponto (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). O objetivo era saber como as condições de pirólise afetaram esses parâmetros e qual sua influência nos resultados da adsorção.

### **3.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os materiais foram também caracterizados quanto aos grupos funcionais presentes em sua superfície. A análise de FTIR foi realizada no CA-EQA em espectrômetro da AGILENT TECHNOLOGIES (Cary 600 Series). As amostras foram prensadas com KBr, formando uma pastilha, cujos espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> com varreduras acumuladas entre 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. Da mesma forma que no caso anterior, essa caracterização revela as modificações superficiais causadas pela pirólise e seu papel no desempenho dos adsorventes.

### **3.6.4 Potencial zeta**

O potencial zeta está relacionado à carga de superfície da amostra submetida a diferentes condições de pH, dando indicações da química de superfície. Determina-se o ponto de carga zero (PCZ), pH no qual a superfície apresenta carga líquida nula. A análise foi realizada no CA-EQA em equipamento SurPASS. Foram utilizados 500 mg do *biochar* otimizado.

### **3.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A fim de se observar variações microestruturais da superfície da casca de pinhão antes e após a pirólise, os materiais foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC) (microscópio JEOL JSM-6390LV). As amostras foram distribuídas sobre uma fita dupla face em suporte metálico (*stub*) e revestidas com ouro (*sputtering*). Esse procedimento é necessário devido ao processo de construção das imagens, que é formada a partir da emissão de elétrons. Portanto, amostras não-

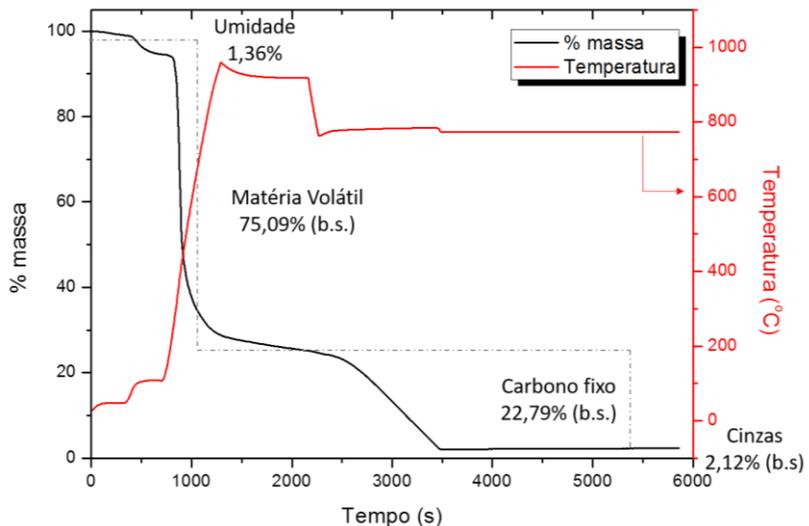
condutoras devem passar por esse recobrimento. A faixa de ampliação aplicada foi de 35 a 2000 vezes.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE IMEDIATA DA CASCA DE PINHÃO (CP)

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na análise imediata da CP.

Figura 8 – Análise imediata da CP.



Fonte: O autor (2016).

Os valores de umidade (1,36%), matéria volátil (75,09%), carbono fixo (22,79%) e cinzas (2,12%) estão próximos ao obtido para outros resíduos similares. Alguns resultados para diferentes cascas, estão apresentados na Tabela 7. Na verdade, quando tomados numa média, os valores da análise imediata para diversas biomassas apresentam variações relativamente estreitas (VASSILEV et al., 2012). Isso pode ser observado na Figura 9, em que os pontos referentes às médias de diversas biomassas encontram-se bastante próximos entre si e do resultado para a casca de pinhão. Em especial, o ponto referente à CP está ao lado daquele referente aos resíduos herbáceos e agrícolas (HAR), que é como a casca de pinhão é classificada.

Tabela 7 - Comparação dos resultados da análise imediata de algumas cascas.

Casca	U (%)	MV (%) <sup>c</sup>	CF (%) <sup>c</sup>	Cinzas (%) <sup>c</sup>
Amêndoa <sup>a</sup>	69,5 <sup>c</sup>	74,9	21,8	3,3
Coco <sup>a</sup>	70,5 <sup>c</sup>	73,8	23	3,2
Amendoim <sup>a</sup>	68,1 <sup>c</sup>	73,9	22,7	3,4
Avelã <sup>a</sup>	71,5 <sup>c</sup>	77,1	21,4	1,5
Pistache <sup>a</sup>	75,5 <sup>c</sup>	81,6	17	1,4
Noz <sup>a</sup>	55,3 <sup>c</sup>	59,3	37,9	2,8
Pinhão <sup>b</sup>	1,36 <sup>d</sup>	75,09	22,79	2,12

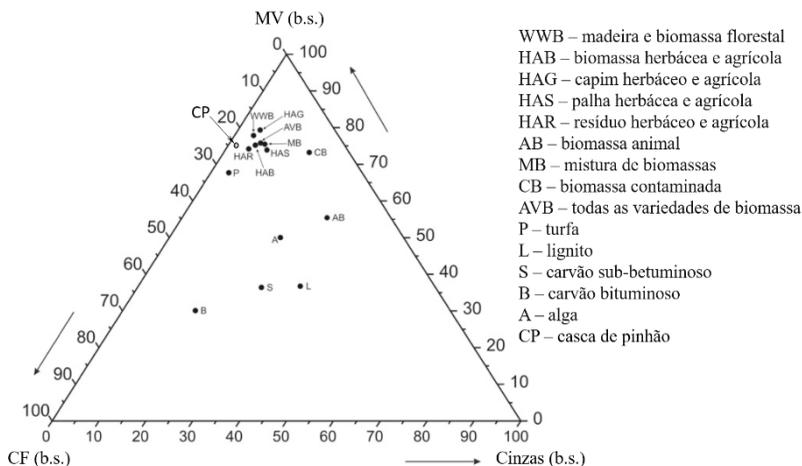
<sup>a</sup>VASSILEV et al. (2012); <sup>b</sup>Este trabalho; <sup>c</sup>Umidade bruta; <sup>d</sup>Biomassa seca;

<sup>e</sup>Base seca (b.s.)

U: umidade; MV: matéria volátil; CF: carbono fixo.

Fonte: O autor (2016).

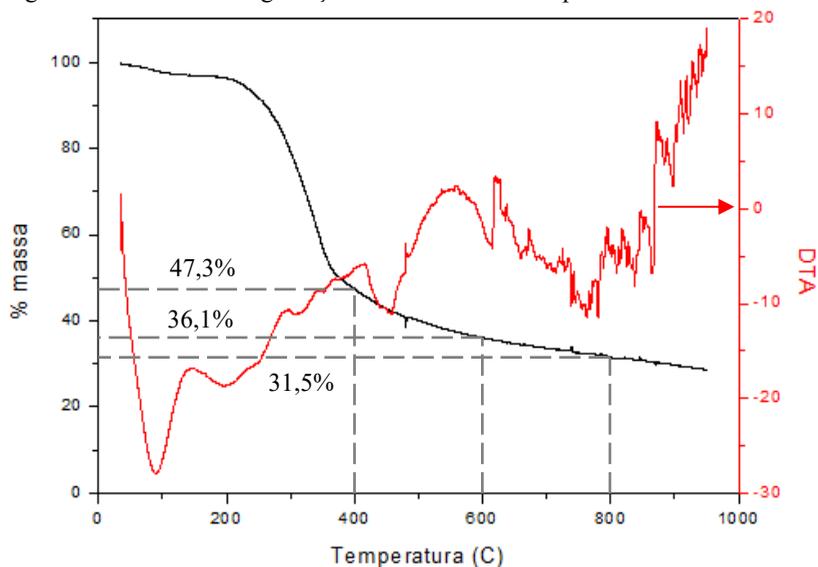
Figura 9 - Composição imediata da CP em comparação com a média de outros tipos de biomassa



Fonte: Adaptado de VASSILEV et al. (2012).

O resultado da degradação térmica da casca de pinhão, apresentado na Figura 10, mostra que 47,3% da massa foi perdida até a temperatura de 400 °C. Após essa temperatura, a taxa de perda de massa diminuiu, e apenas 15,8% de massa são perdidos entre 400 e 800 °C. Assim, essa foi a faixa de trabalho escolhida para o estudo inicial da pirólise.

Figura 10 - Análise de degradação térmica da casca de pinhão



Fonte: O autor (2016).

#### 4.2 EFEITOS DOS PARÂMETROS DA PIRÓLISE

A Tabela 8 apresenta as taxas de aquecimentos médias obtidas. Os desvios, menores que 10%, mostram um bom controle das condições experimentais. Cabe ressaltar também que as temperaturas finais variaram menos de 1%.

Tabela 8 – Dados da taxa de aquecimento média alcançada para cada caso

<b>Taxa de aquecimento (<math>^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>)</b>	
<b>Esperada</b>	<b>Alcançada</b>
10	10,73 $\pm$ 0,92
50	50,79 $\pm$ 1,87
90	91,60 $\pm$ 1,84

Fonte: O autor (2016)

Os resultados de rendimento da pirólise, bem como do desempenho de cada carvão produzido, representado pelo valor do da capacidade de adsorção após 90 minutos, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de cada carvão em relação ao rendimento e capacidade de adsorção.

	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C·min <sup>-1</sup> )	Vazão (mL·min <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	Massa inicial (g)	Rendimento (%)	Capacidade de adsorção (mg·g <sup>-1</sup> )
13	400	10,02	500	3	2,001	34,48	26,17
4	400	12,09	100	1	2,001	32,28	29,66
8	400	91,33	100	3	2,000	32,25	28,23
6	400	93,52	500	1	1,999	37,32	26,02
1	600	48,50	300	2	2,001	24,29	33,22
12	600	49,24	300	2	2,001	26,34	31,49
11	600	51,16	300	2	1,998	28,33	30,18
10	600	52,33	300	2	2,001	26,12	35,95
5	600	52,73	300	2	1,999	27,01	29,83
7	800	10,38	500	1	2,003	20,67	64,61
3	800	10,44	100	3	1,999	21,51	57,71
9	800	89,19	100	1	2,003	25,11	58,68
2	800	92,35	500	3	1,999	21,26	51,41

Fonte: O autor (2016).

Nela, os experimentos estão agrupados pela temperatura de pirólise e é possível notar a proximidade dos valores das respostas (colunas destacadas).

Isso fica mais claro quando apresentadas as médias e os desvios dos resultados (Tabela 10), abaixo de 10% em todos os casos. Ainda, é possível observar a tendência de crescimento da capacidade de adsorção com temperatura e o fenômeno inverso com o rendimento.

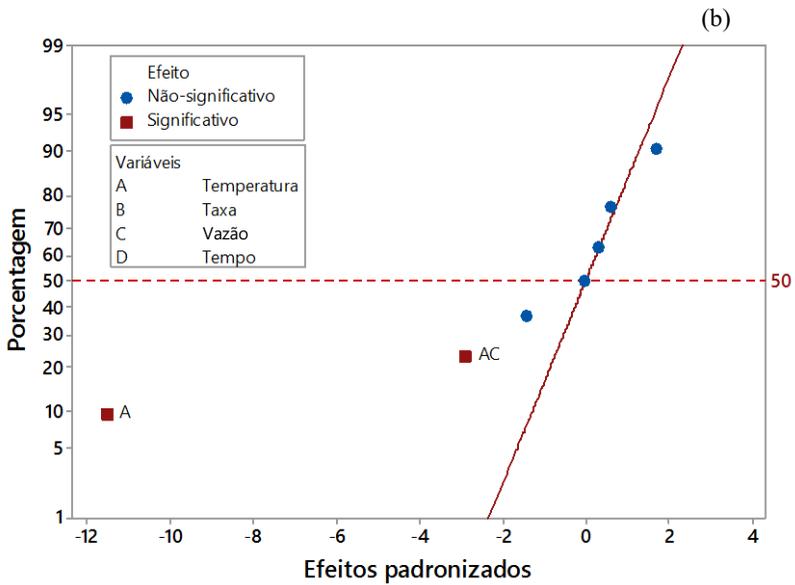
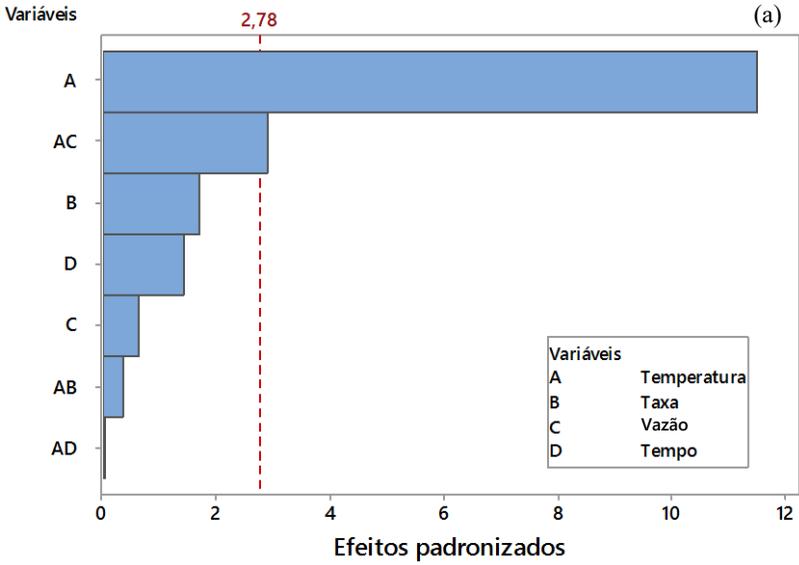
Tabela 10 – Médias das respostas para experimentos realizados a uma mesma temperatura

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
400	34,08±2,40	27,52±1,75
600	26,42±1,47	32,13±2,51
800	22,14±2,01	58,10±5,40

Fonte: O autor (2016)

Essas observações são confirmadas quando se realiza a análise do planejamento fatorial. A Figura 11a mostra que, para o rendimento, a variável mais importante a um nível de significância  $\alpha$  de 5% foi a temperatura. Ela também aponta para uma influência da interação entre temperatura e a vazão de inerte. No entanto, como a influência da variável principal vazão é desprezível, despreza-se também o efeito da interação. Além disso, o gráfico normal (Figura 11b) aponta que o aumento da temperatura tem um efeito negativo sobre o rendimento (parâmetro abaixo da linha de referência), como bem estabelecido pela literatura (DING et al., 2014; PARK et al., 2015).

Figura 11 – (a) Análise de Pareto dos efeitos padronizados para o rendimento ( $\alpha = 0,05$ ); (b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para o rendimento ( $\alpha = 0,05$ )



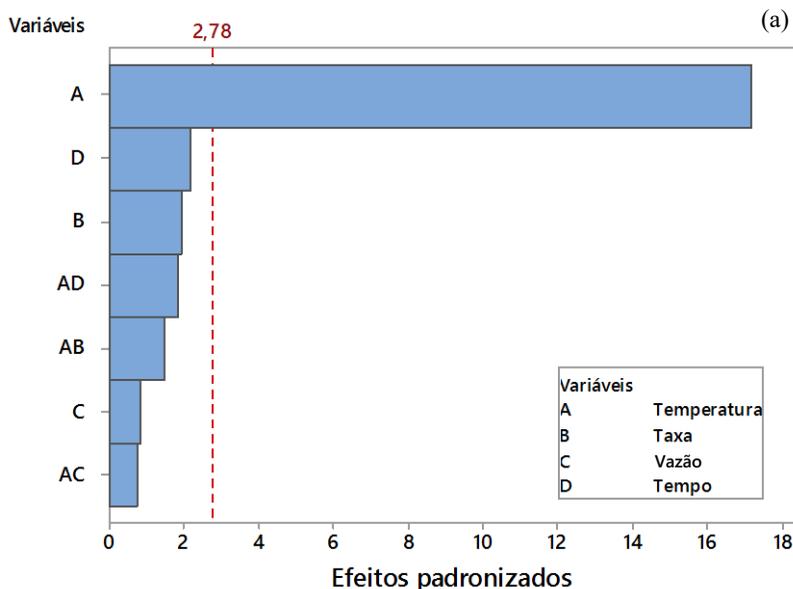
Fonte: O autor (2016).

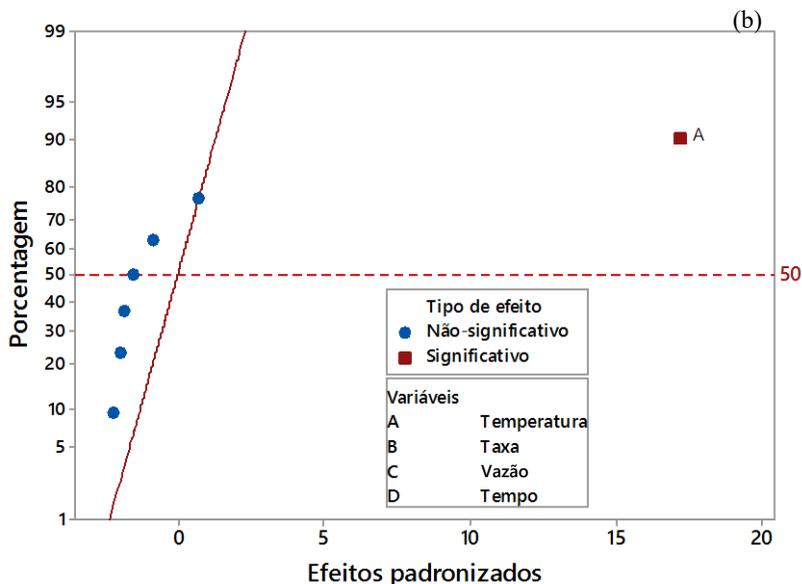
Uma situação similar foi verificada para a capacidade de adsorção, como mostram os resultados da Figura 12. A temperatura foi o único fator significativo, mas, nesse caso, tem influência positiva sobre a resposta. A temperatura pode ter efeitos antagônicos na capacidade de adsorção: ao mesmo tempo em que, em geral, aumenta a área superficial, tendo efeito positivo sobre a capacidade de adsorção (PARK et al., 2015), também pode acarretar a perda de grupos funcionais, que serviriam de sítios de adsorção, levando a uma diminuição capacidade adsortiva (DING et al., 2014).

Além disso, as características cinéticas dos *biochars* produzidos a diferentes temperaturas foram similares (dados não mostrados), resultado também já descrito na literatura (DING et al., 2014).

Com base nesses resultados, considerou-se que todos os carvões produzidos a uma mesma temperatura eram virtualmente iguais e, portanto, poderiam ser agrupados. Eles foram designados como BC-X, em que X é a temperatura.

Figura 12 - (a) Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a capacidade de adsorção ( $\alpha = 0,05$ ); (b) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para a capacidade de adsorção ( $\alpha = 0,05$ )





Fonte: O autor (2016).

Foram realizadas novas pirólises nas temperaturas de 700 e 900 °C, a fim de se verificar a tendência observada na etapa de triagem. Os demais parâmetros foram escolhidos de forma a tornar o processo mais rápido e econômico: taxa de aquecimento de 90 °C·min<sup>-1</sup>, vazão de 100 mL·min<sup>-1</sup> e tempo de 1 h. Os resultados encontram-se na Tabela 11.

Esses resultados nos mostram que o BC-700 teve desempenho intermediário entre os BC-600 e BC-800. No entanto, para a temperatura de 900 °C, há uma perda considerável da capacidade de adsorção. Esse comportamento pode estar relacionado com perdas estruturais: o aumento da temperatura, em geral, promove o aumento da área superficial, até o ponto em que ocorre um colapso da estrutura (LEHMANN; JOSEPH, 2015). Portanto, o BC-800 foi o melhor adsorvente obtido.

Tabela 11 - Resultados de rendimento da pirólise e capacidade de adsorção de *chars* (taxa de aquecimento: 90 °C·min<sup>-1</sup>; vazão: 100 mL·min<sup>-1</sup>; tempo: 1 h)

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C·min <sup>-1</sup> )	Massa inicial (g)	Rendimento (%)	Capacidade de adsorção (mg·g <sup>-1</sup> )
700	90,46	2,001	24,60	44,87
	88,87	2,001	24,92	44,30
<b>MÉDIA</b>				<b>45,55</b>
900	90,89	2,000	23,02	35,99
				36,61
	90,15	1,999	24,03	40,95
<b>MÉDIA</b>				<b>38,62</b>

Fonte: O autor (2016).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os valores de área superficial obtidos pelo método de BET e os volumes e diâmetros médios dos poros obtidos pelo método BJH encontram-se na Tabela 12. Para o BC-400 e o BC-600, os materiais analisados foram uma mistura de todos os adsorventes obtidos na etapa de triagem nas temperaturas correspondentes. Para os demais, foram utilizados os materiais obtidos na etapa de otimização.

Tabela 12 - Resultados da caracterização textural

	Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio (Å)
CP	10,30	2,240	8,735
BC-400	16,10	8,755	21,76
BC-600	186,1	113,3	24,36
BC-700	439,6	221,4	20,14
BC-800	1139	589,4	20,69
BC-900	261,7	138,2	21,13

Fonte: O autor (2016).

Os resultados apontam para um aumento da área com o aumento da temperatura até 800 °C, havendo uma significativa queda na temperatura de 900 °C. Esse comportamento coincide com o desempenho alcançado nos ensaios de adsorção, discutidos na seção anterior.

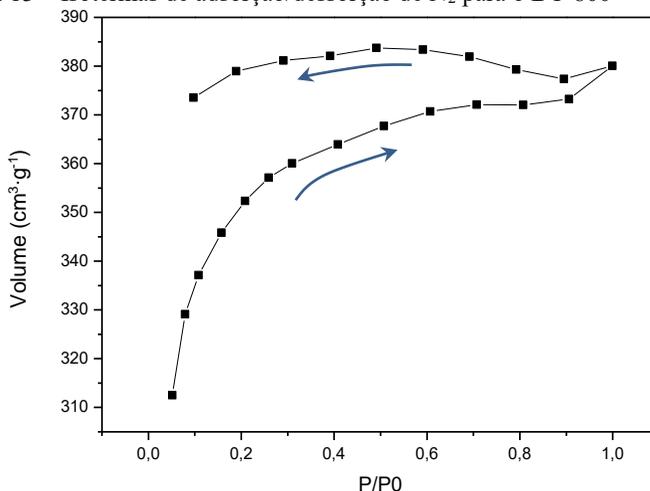
Outros trabalhos também reportaram situações similares. Para cascas de pistache, por exemplo, o aumento da temperatura de pirólise de 250 até 500 °C aumenta a área superficial, mas para temperaturas maiores, há formação de um material intermediário fundido que obstrui alguns poros, reduzindo a área superficial (LUA; YANG; GUO, 2004). De forma similar, o *biochar* obtido dos resíduos do óleo de palma a 950 °C sofrem sinterização e encolhimento, reduzindo sua área superficial em relação à temperatura ótima de 850 °C (LUA; GUO, 1998).

Considere-se as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do BC-800 apresentada na Figura 13. Nela, é possível observar a presença de uma histerese aberta, conhecida como histerese em baixa pressão, comportamento também observado nos demais *biochars*. Há diversos exemplos distribuídos na literatura, que atribuem a ocorrência dessa anomalia à penetração do adsorbato em poros muito estreitos ou devido a uma expansão dos poros, que apresentariam certa elasticidade (SING, 2001). Razões experimentais, como desgaseificação incompleta da

amostra, também podem acarretar o aparecimento de histerese em baixas pressões, mas essa hipótese foi descartada com a repetição da análise com preparação prolongada da amostra (superior a 20 h a 300 °C) (JEROMENOK; WEBER, 2013; REICHENBACH et al., 2013). O tamanho das partículas também pode ter um papel relevante nesse fenômeno, uma vez que afeta as taxas de adsorção/dessorção (REICHENBACH et al., 2013).

Uma consequência da presença dessas histereses é que uma análise da distribuição dos tamanhos dos poros fica comprometida (LOWELL et al., 2004). Portanto, os dados de diâmetro médio apresentados na Tabela 12 devem ser encarados com cautela.

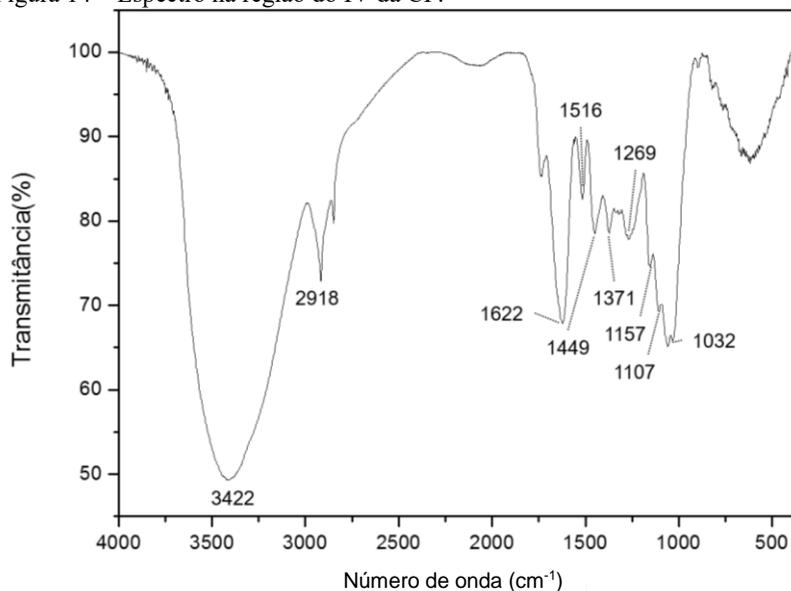
Figura 13 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o BC-800



Fonte: O autor (2016).

Os materiais também foram caracterizados quanto à presença de grupos funcionais na superfície. O espectro na região do infravermelho (IV) da casca de pinhão está apresentado na Figura 12. A larga banda de adsorção em 3422 cm<sup>-1</sup> é característica da presença de grupos -OH de fenóis ou álcoois. As diversas bandas entre 1371 e 1032 cm<sup>-1</sup> referem-se a ligações C-O, confirmando a presença das hidroxilas. Além disso, a presença de picos na região entre 1622 – 1449 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de ligações C=C de anéis aromáticos. O pico em 2918 cm<sup>-1</sup> refere-se a ligações C-H (PAVIA et al., 2009). Esses resultados condizem com caracterizações reportadas na literatura (ROYER et al., 2009; VAGHETTI et al., 2008).

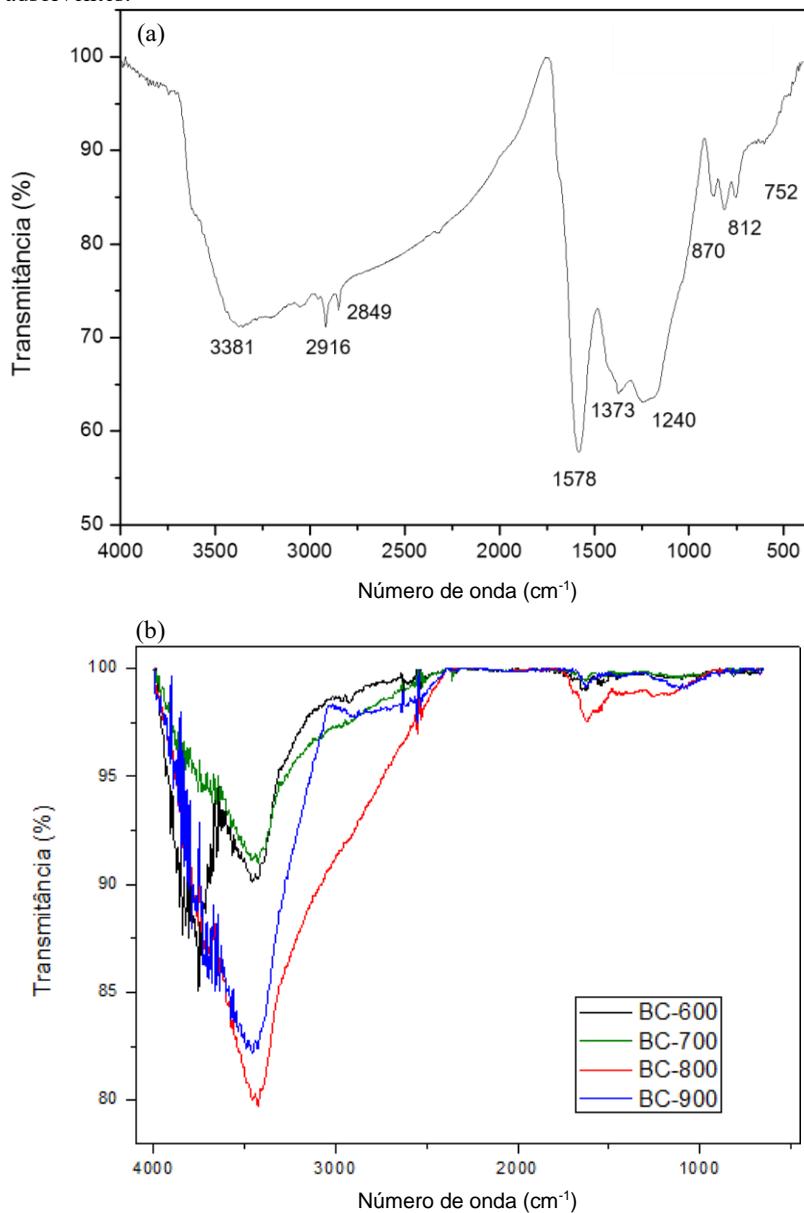
Figura 14 – Espectro na região do IV da CP.



Fonte: O autor (2016).

Para o BC-400, (Figura 15a) percebe-se uma diminuição do número de picos de absorção. Ainda pode-se distinguir a banda do grupo -OH em  $3418\text{ cm}^{-1}$  e dois picos relativos à ligação C-O em  $1373$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ . A forte absorção em  $1578\text{ cm}^{-1}$  indica ainda insaturações relativas a anéis aromáticos (PAVIA et al., 2009). Já para os carvões produzidos acima de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 13b), o espectro é ainda mais simples e não há diferenças significativas entre eles. Portanto, a composição superficial dos carvões não seria capaz de explicar a diferença de desempenho verificada na adsorção do chumbo.

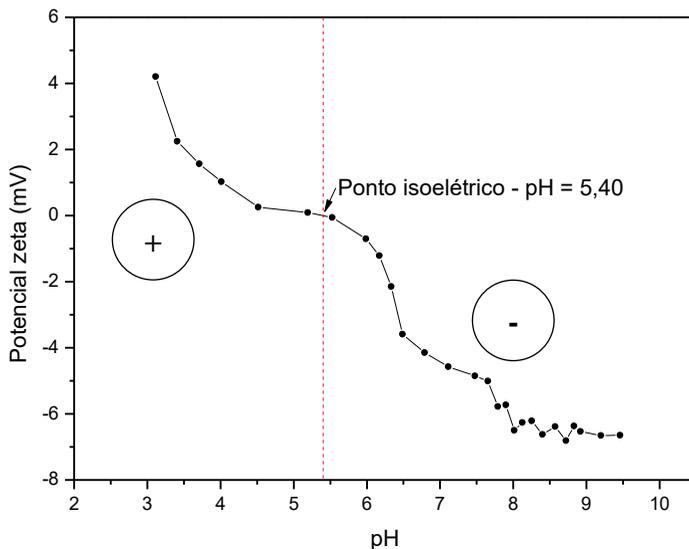
Figura 15 - (a) Espectro na região do IV do BC-400 e; (b) dos demais adsorventes.



Fonte: O autor (2016).

Na Figura 16 está apresentado o resultado do potencial zeta do BC-800. Abaixo do ponto isoelétrico, a carga líquida da superfície é positiva e, acima, negativa. No entanto, o potencial da superfície é muito baixo, indo de cerca de 4 até -6 mV em toda a faixa de pH, ou seja, tem-se uma superfície praticamente neutra. Isso condiz com o resultado do FTIR, mostrando que não há grupos carregados na superfície e que houve pouca ou nenhuma influência de cargas no processo estudado.

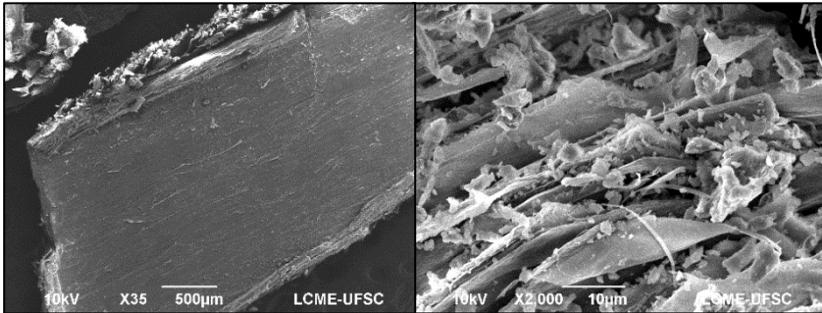
Figura 16 –Potencial zeta do BC-800 em função do pH, apresentando seu ponto isoelétrico



Fonte: O autor (2016).

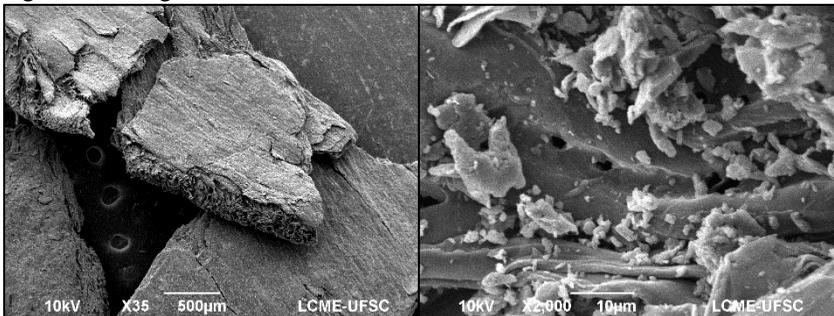
As imagens da microscopia eletrônica, apresentadas nas figuras de 17 a 22, mostram o desenvolvimento da estrutura do *biochar* com a temperatura. A CP (Figura 17) parece ter uma superfície mais compacta, contrastando com o BC-400, que já tem uma estrutura irregular e onde nota-se alguns pequenos poros (Figura 18). Para o BC-600 (Figura 19), a estrutura está organizada em camadas, enquanto o BC-800 é o único a apresentar uma estrutura porosa altamente desenvolvida (Figura 21). O BC-900 (Figura 22) tem uma aparência bem diferente dos demais, sem uma estrutura bem definida. Esse pode ser um indicio da presença de intermediários fundidos como descrito anteriormente nesta mesma seção.

Figura 17 - Imagem do MEV da CP



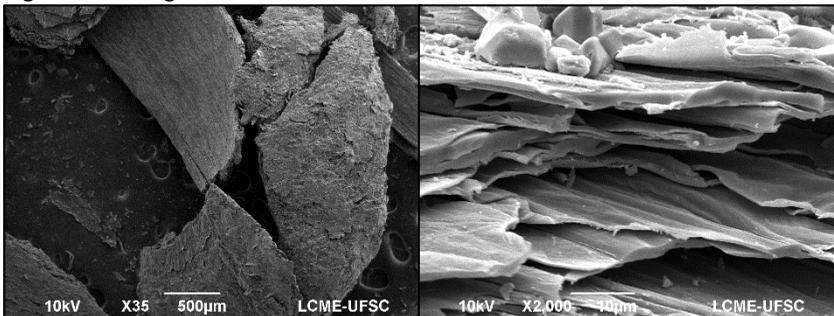
Fonte: O autor (2016).

Figura 18 - Imagem do MEV do BC-400



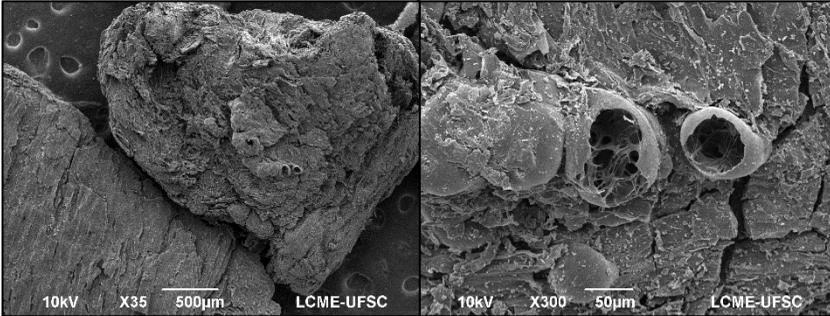
Fonte: O autor (2016).

Figura 19 - Imagem do MEV do BC-600



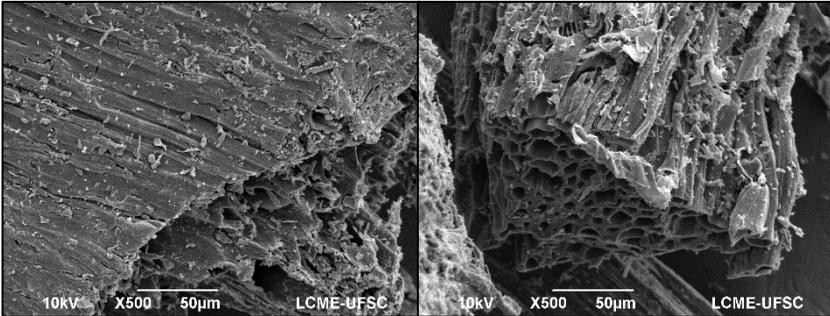
Fonte: O autor (2016).

Figura 20 – Imagem do MEV do BC-700



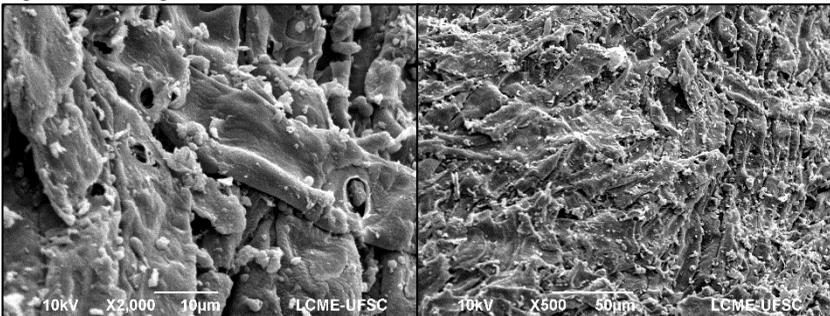
Fonte: O autor (2016).

Figura 21 – Imagem do MEV do BC-800



Fonte: O autor (2016).

Figura 22 - Imagem do MEV do BC-900

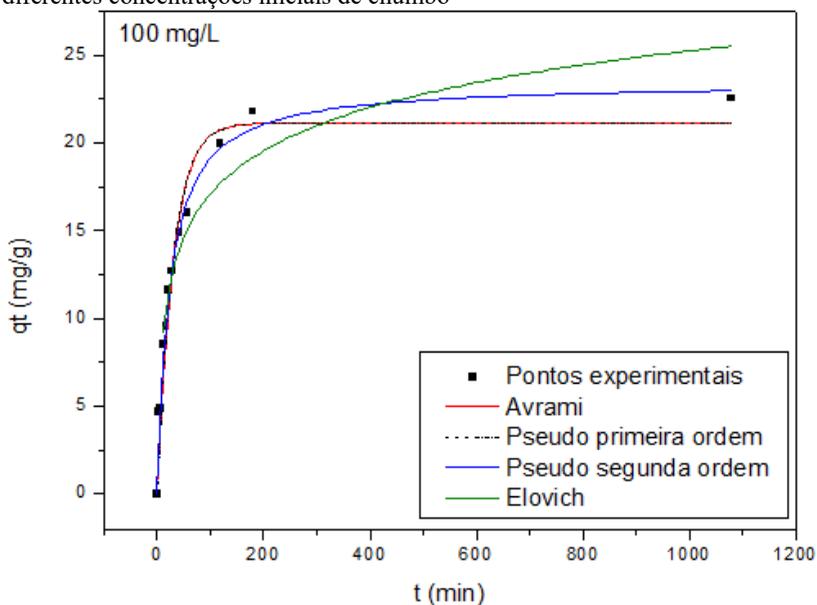


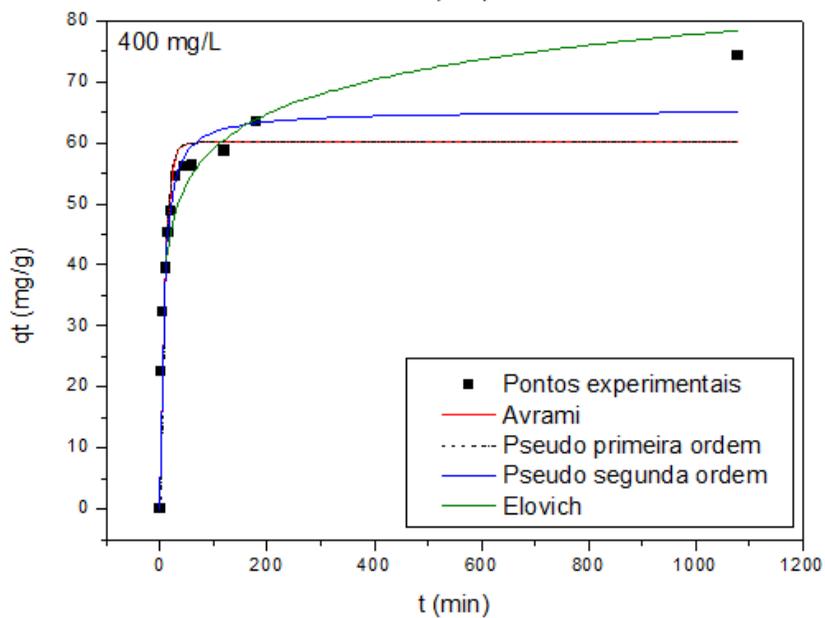
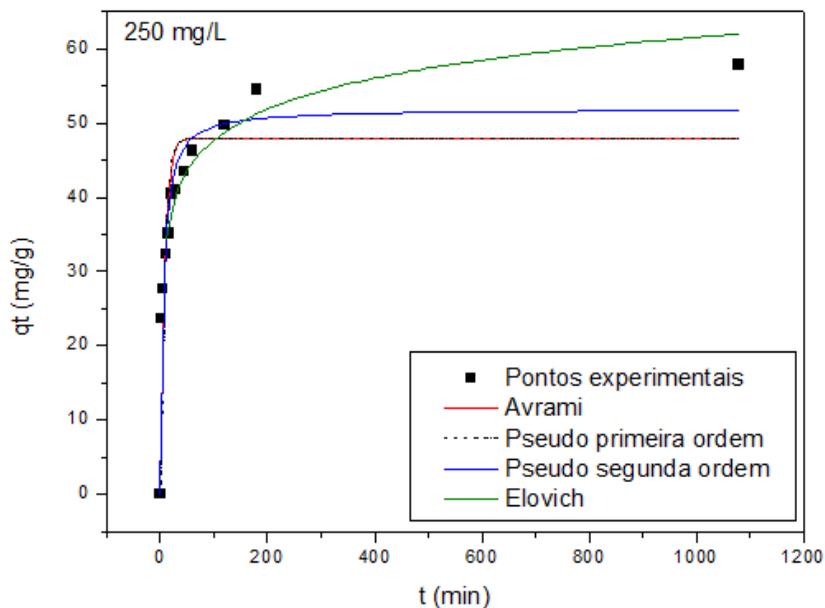
Fonte: O autor (2016).

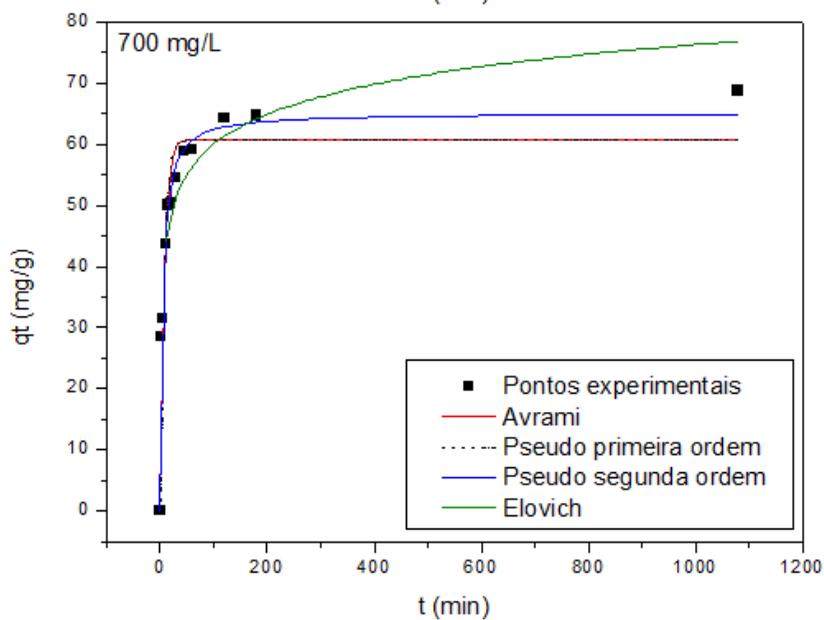
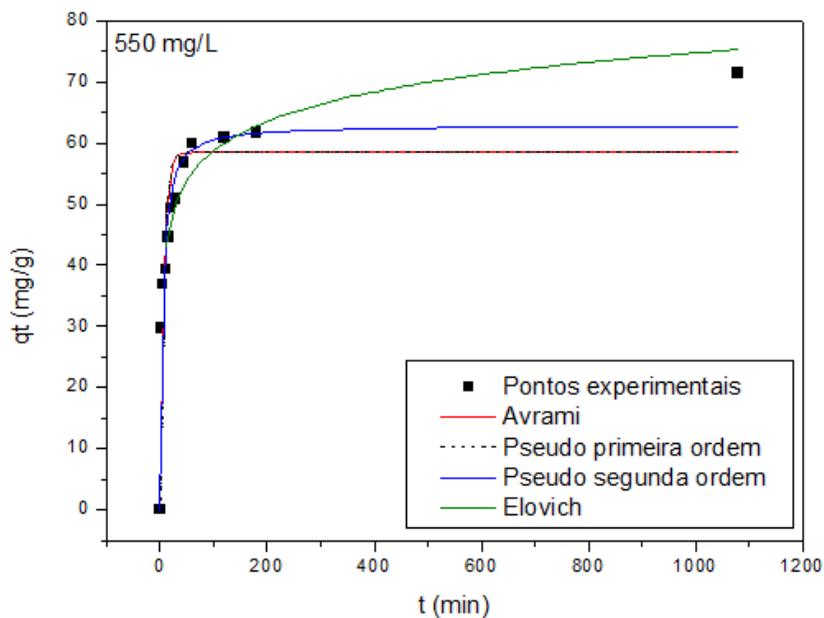
#### 4.4 ESTUDO CINÉTICO

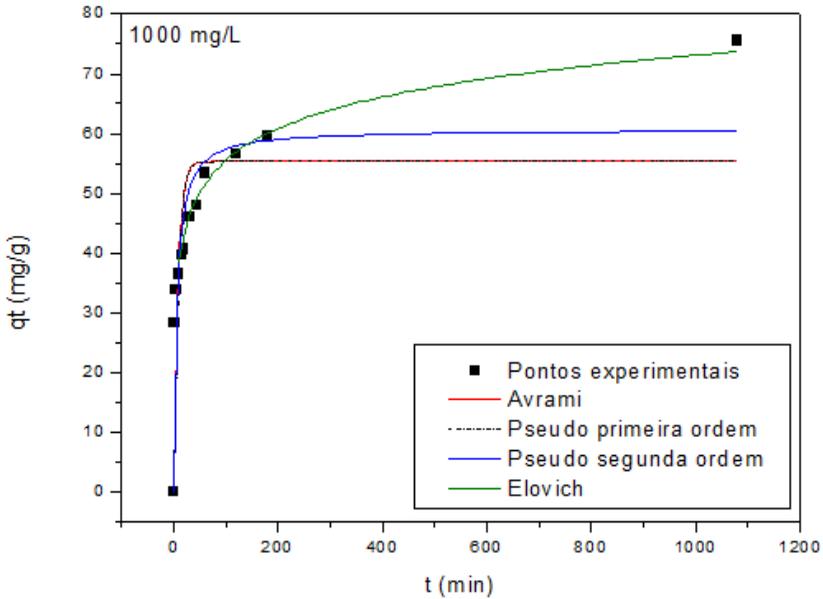
O resultado dos ensaios cinéticos para cada uma das diferentes concentrações está apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos em diferentes concentrações iniciais de chumbo









Fonte: O autor (2016).

O resultado dos ajustes não-lineares dos modelos está apresentado na Tabela 13. O modelo de Avrami reduziu-se ao modelo de Pseudo-primeira-ordem, uma vez que o expoente  $n_{AV}$  está próximo à unidade.

Pelos gráficos e pela tabela, pode-se notar que os modelos de Pseudo-segunda-ordem (PSO) e de Elovich foram os que melhor se ajustaram aos dados, o que também é indicado pelo critério de Akaike. Na Tabela 14 considera-se apenas a comparação entre esses dois modelos e a chance daquele tido como melhor ser mais correto que o outro. Nota-se que, na maioria dos casos, essa probabilidade é bastante pequena, não chegando a 1. No entanto, é possível perceber que o modelo PSO não representa bem o equilíbrio na maioria das situações, ficando distante do valor experimental. Por isso, considerou-se o modelo de Elovich como o mais adequado para descrever o fenômeno estudado mas, diante do exposto, não existe embasamento para se tirar conclusões sobre o mecanismo envolvido, podendo mais de um ter influência em diferentes momentos do processo.

Tabela 13 – Dados dos ajustes dos modelos cinéticos (Temperatura de 25 °C, pH 4,00, 120 rpm, concentração do biochar 3 g·L<sup>-1</sup>)

C <sub>0</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	Avrami					Pseudo-primeira ordem				
	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	n <sub>AV</sub>	AIC	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	AIC	
100	0,95711	21,13957	0,03378	0,9999	16,231	0,95711	21,14124	0,03376	16,231	
250	0,82205	47,88029	0,12276	1,08847	52,184	0,82205	47,89774	0,13324	52,184	
400	0,89102	60,05659	0,10577	1,10053	52,241	0,89102	60,05659	0,11641	52,240	
550	0,82826	58,42404	0,14753	1,03986	56,305	0,82826	58,44746	0,15287	56,304	
700	0,90259	60,62416	0,13904	1,01942	50,322	0,90259	60,62253	0,14178	50,322	
1000	0,7067	55,32222	0,12322	0,98962	62,457	0,7067	55,31003	0,12212	62,457	
C <sub>0</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	Pseudo-segunda ordem					Elovich				
	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>s</sub> (g·(mg·min) <sup>-1</sup> )	AIC	R <sup>2</sup>	α (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	β (g·mg <sup>-1</sup> )	AIC		
100	0,97977	23,47027	0,00187	7,213	0,93095	4,43606	0,28243	21,945		
250	0,92732	51,9105	0,00389	41,439	0,98101	166,21522	0,1662	25,331		
400	0,9639	65,3121	0,00262	36,460	0,97468	115,92607	0,12298	34,727		
550	0,9383	62,97742	0,00379	41,498	0,98202	314,22856	0,14337	26,701		
700	0,97528	65,10803	0,00346	32,589	0,94934	336,53871	0,1412	42,476		
1000	0,84421	60,70044	0,00285	54,865	0,99212	107,07379	0,13053	19,061		

Fonte: O autor (2016).

Tabela 14 – Comparação entre os modelos PSO e Elovich e a quantas vezes o melhor modelo é mais correto que o outro

<b>C<sub>0</sub> (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modelo</b>	<b>Probabilidade</b>
<b>100</b>	Pseudo-segunda-ordem	0,000632
<b>250</b>	Elovich	3147,2
<b>400</b>	Elovich	0,420253
<b>550</b>	Elovich	0,000612
<b>700</b>	Pseudo-segunda-ordem	140,255
<b>1000</b>	Elovich	10 <sup>-8</sup>

Fonte: O autor (2016)

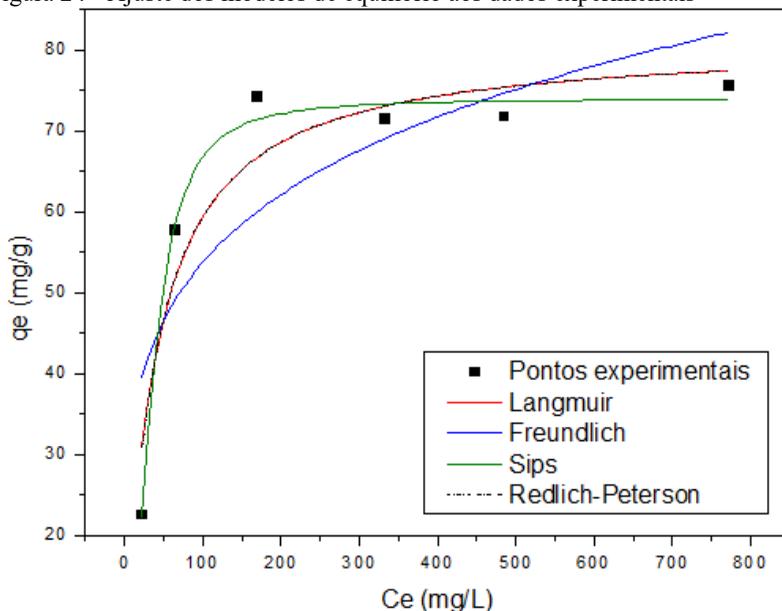
Esse resultado já tinha sido obtido para adsorção de Cr(VI) pela casca de pinhão natural (VAGHETTI et al., 2008). A remoção de Pb(II) de efluente aquoso utilizando-se *biochar* obtido do resíduo da digestão anaeróbia do açúcar de beterraba também foi descrita utilizando-se o modelo de quimissorção (INYANG et al., 2012). No entanto, a taxa inicial de adsorção obtida para o BC-800 para uma concentração acima de 250 mg·L<sup>-1</sup> de chumbo é bastante superior à obtida nos dois casos anteriores (4,75 e 0,234 mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, respectivamente).

Pode-se notar um aumento da taxa inicial de adsorção com o aumento da concentração, com exceção para o caso de 1000 mg·L<sup>-1</sup>. Isso seria esperado, já que a diferença de concentração entre a solução e a superfície é a força-motriz do fenômeno. Ao contrário, a constante de desorção mantém-se relativamente constante em concentrações acima de 400 mg·L<sup>-1</sup>.

## 4.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO

A partir dos dados de equilíbrio obtidos no estudo cinético, foi possível avaliar a isoterma de adsorção do sistema, cujos dados estão apresentados na Figura 24 e na Tabela 14.

Figura 24 - Ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais



Fonte: O autor (2016).

Tabela 15 – Valores obtidos pela regressão não-linear dos modelos estudados

<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
R <sup>2</sup>	0,9128	R <sup>2</sup>	0,7024
Q <sub>máx</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	81,07	K <sub>F</sub> [mg·g <sup>-1</sup> (mg·L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ]	20,76
K <sub>L</sub> (L·mg <sup>-1</sup> )	0,02747	1/n <sub>F</sub>	0,2069
<b>Sips</b>		<b>Redlich-Peterson</b>	
R <sup>2</sup>	0,9851	R <sup>2</sup>	0,9128
Q <sub>máx</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	73,99	K <sub>RP</sub> (L·g <sup>-1</sup> )	2,226
K <sub>S</sub> (mg·L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	7,034·10 <sup>-4</sup>	a <sub>RP</sub> (mg·L <sup>-1</sup> ) <sup>-β</sup>	0,02746
1/n <sub>S</sub>	2,06	β <sub>RP</sub>	1

Fonte: O autor (2016).

O modelo de Redlich-Peterson acabou reduzido ao modelo de Langmuir e ambos apresentaram ajuste inferior ao modelo de Sips, que melhor se ajustou aos dados experimentais, baseando-se no valor de  $R^2$ . Todos os artigos envolvendo a casca de pinhão, apresentados na Tabela 4 deste trabalho também indicam um melhor ajuste ao modelo de Sips, apresentado na Equação 12.

$$q_e = \frac{73,99 \cdot 7,034 \cdot 10^{-4} C_e^{2,06}}{1 + 7,034 \cdot 10^{-4} C_e^{2,06}} \quad (12)$$

É bastante difícil fazer comparações diretas quanto às capacidades de adsorção dos materiais devido à inconsistência dos dados da literatura: diferentes condições de adsorção, conduzidas em batelada ou colunas, diferentes tipos de preparação do adsorvente, etc. (MOHAN et al., 2014).

Quando comparado com os dados da Tabela 3, nota-se que o valor para a capacidade máxima de adsorção obtida,  $73,99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , é bastante superiores àqueles reportados na literatura, com exceção do bagaço de cana (ABDELHAFEZ; LI, 2016). Vale ressaltar que nenhum parâmetro da adsorção (pH, temperatura, concentração do adsorvente entre outros) foi estudado e existe a possibilidade da obtenção de resultados ainda melhores para a adsorção do chumbo. Além disso, a grande área superficial do material o torna um bom candidato para a adsorção de diversos outros materiais.

## 5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÃO

O *biochar* obtido pela pirólise da casca de pinhão mostrou-se uma alternativa promissora como adsorvente para remoção de chumbo de efluentes aquosos. A temperatura foi o único parâmetro com influência significativa na resposta adsorptiva do carvão, tendo seu valor ótimo em 800 °C. O aumento da temperatura resultou em um aumento da área superficial, com conseqüente aumento da capacidade de adsorção. A perda de grupos funcionais, decorrente das altas temperaturas, não parece ter tido influência no desempenho do material. O modelo de Elovich apresentou o melhor ajuste para os dados cinéticos, indicando uma rápida taxa inicial de adsorção e baixas constantes de dessorção. Para o equilíbrio, o modelo de Sips foi o mais adequado, apontando para uma capacidade máxima de adsorção de 73,99 mg·g<sup>-1</sup>, valor maior que a maioria dos trabalhos reportados para a remoção de chumbo por *biochars*.

### 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de tamanhos diferentes de partículas da casca de pinhão;
- determinação dos produtos gerados durante a pirólise da casca de pinhão, caracterizando-os;
- estudo das condições de adsorção, visando-se otimizar seus parâmetros;
- avaliação da capacidade de adsorção do BC-800 com outros adsorbatos;
- avaliação do desempenho do carvão em efluentes reais, contendo mistura de metais, por exemplo;
- investigação do(s) mecanismo(s) envolvidos na adsorção.



## REFERÊNCIAS

- ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 367–375, 2016.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–23, 2014.
- AKAIKE, H. Akaike's Information Criterion. **International Encyclopedia of Statistical Science**, p. 25–25, 2011.
- ASTM D3559-15. Standard Test Methods for Lead in Water. 2014.
- ASTM E1131-08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2015.
- ATSDR. **Interaction profile for: lead, manganese, zinc, and copper**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, maio 2004.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.
- BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 393–414, set. 2008.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. PORTARIA Nº 443, DE 17 DE DEZEMBRO DE 2014. . 2014, p. 110–130.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. . 2005, p. 58–63.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO

NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. 8 p.

BRDE. **Cultivo da Araucaria angustifolia: Viabilidade econômico-financeira e alternativas de incentivo**. Florianópolis: BRDE, 2005.

BROWNSORT, P. **Biomass Pyrolysis Processes: Review of Scope, Control and Variability** EdinburghUKBRC, , 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 627–636, 2009.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 92–103, 2011.

CASAGRANDE, E.; VIEIRA, C. **Semente da fartura**. Disponível em: <[http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/dc\\_pinhao/](http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/dc_pinhao/)>. Acesso em: 20 maio. 2016.

CHEN, T. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47–54, 2014.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. **Environment International**, v. 36, n. 3, p. 299–307, 2010.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.

CONAB. **Pinhão (Semente)**. Brasília: Conab, 2014.

DING, W. et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by

bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68–74, 2014.

EMBRAPA. **Pesquisa pode reverter ameaça de extinção da araucária - Portal Embrapa**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1656125/pesquisa-pode-reverter-ameaca-de-extincao-da-araucaria>>. Acesso em: 28 set. 2015.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 57, p.385-471, 1906.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GOLIN, D. M. **Remoção De Chumbo De Meios Líquidos Através De Adsorção Utilizando Carvão Ativado De Origem Vegetal E Resíduos Vegetais**. [s.l.] UFPR, 2007.

GUPTA, V. K.; AGARWAL, S.; SALEH, T. A. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 17–23, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IBDF. Portaria normativa n. 20 de 27 de setembro de 1976.

INYANG, M. et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 50–56, 2012.

JEROMENOK, J.; WEBER, J. On the nature of adsorption/desorption hysteresis in amorphous, microporous polymeric materials. **Langmuir**, v. 29, n. 42, p. 12982–12989, 2013.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (EDS.). **Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation**. Nova York: Routledge, 2015.

LESMANA, S. O. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, p. 19–41, 2009.

LIMA, E. C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 536–550, 2008.

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.

LOWELL, S. et al. **Characterisation of Porous Solids and Powders**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 365 p.

LU, H. et al. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water Research**, v. 46, n. 3, p. 854–862, 2012.

LUA, A. C.; GUO, J. Preparation and characterization of chars from oil palm waste. **Carbon**, v. 36, n. 11, p. 1663–1670, 1998.

LUA, A. C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 279–287, 2004.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 256–263, 2010.

MOHAN, D. et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 191–202, 2014.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments, 7th Edition**. Danvers: John Wiley & Sons, 2009. 656 p.

MS. Portaria N° 2914 DE 12 de Dezembro de 2011.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011.

NGUYEN, T. A. H. et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 574–585, 2013.

PARK, J. H. et al. Characteristics of biochars derived from fruit tree pruning wastes and their effects on lead adsorption. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 751–760, 2015.

PAVIA, D. L. et al. **INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY**. 4th. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009.

RBMA. **Araucaria angustifolia (Bert.) O. Kuntze**. Disponível em: <[http://www.rbma.org.br/anuario/mata\\_04\\_esp\\_araucaria.asp](http://www.rbma.org.br/anuario/mata_04_esp_araucaria.asp)>. Acesso em: 22 ago. 2016.

REDLICH, O.; PETERSON, D. A useful adsorption isotherm. **Journal Physic Chemical**, v. 63, n. 6, p. 1024, 1959.

REICHENBACH, C. et al. Slow gas uptake and low pressure hysteresis on nanoporous glasses: The influence of equilibration time and particle size. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 68–73, 2013.

ROYER, B. et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous

solutions-Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1213–1222, 2009.

SHAHID, M.; PINELLI, E.; DUMAT, C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 1–12, 2012.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 3–9, 2001.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 5, p. 490–495, 1948.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017–6027, 2008.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution-Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, p. 67–76, 2008.

VASSILEV, S. V. et al. **An overview of the organic and inorganic phase composition of biomassFuel**, 2012.

WANG, L. Application of activated carbon derived from “waste” bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 79–87, 2012.

WANG, T.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; HEDLEY, M. Predicting C aromaticity of biochars based on their elemental composition. **Organic**

**Geochemistry**, v. 62, p. 1–6, 2013.

WANG, Y. et al. Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 5890–5899, 2013.

WHO. **Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed.** Malta Gutenberg, , 2011.

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