



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Campus Londrina/Apucarana



LEANDRO MATEUS BRÁZ

**FABRICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS UTILIZANDO
RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE
MANDIOCA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APUCARANA

2020

LEANDRO MATEUS BRÁZ

**FABRICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS UTILIZANDO
RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE
MANDIOCA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés

APUCARANA

2020

TERMO DELICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105,USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

B827f Bráz, Leandro Mateus

Fabricação de materiais porosos utilizando resíduos sólidos da indústria de processamento de mandioca / Leandro Mateus Bráz. – Londrina: [s.n], 2020.
85 f. : il.; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Londrina, 2020.
Bibliografia: f. 78-85

1. Resíduos Industriais. 2. Mandioca. 3. Carbono Ativado. 4. Carbonização.
I. Moisés, Murilo Pereira, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
III. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

CDD: 628

Ficha catalográfica elaborada por Simone Cristina Menolli – CRB 9/1500

TERMO DE APROVAÇÃO

FABRICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS UTILIZANDO RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE MANDIOCA

Por

Leandro Mateus Bráz

Dissertação de mestrado apresentada no dia dezessete de abril de 2020 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Campus Apucarana e Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
(UTFPR)

Prof. Dr. Fabrício Maestá Bezerra
(UTFPR)

Prof. Dr. Cleiser Thiago Pereira da Silva
(UFABC)

Prof. Dr. Alesandro Bail
Coordenador do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

“O termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Mestrado de Engenharia Ambiental - PPGA”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, e saúde para realização desta etapa tão especial em minha vida, a minha esposa Ana Carolina Manfio Bráz e minha mãe Vitória Mateus da Silva Bráz pelo apoio e afeto dispensado a mim nessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés, pela paciência, excelente orientação e por compartilhar seus conhecimentos durante a pesquisa, e ao Prof. Dr. Tiago Gentil Ramires por auxiliar no tratamento estatístico dos dados deste estudo, sua contribuição foi muito importante para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Alexandre, bem como a todos da fecularia que abriram as portas disponibilizando os resíduos para o desenvolvimento da pesquisa, e assim contribuindo de maneira significativa e fundamental para sucesso do estudo.

Ao meu amigo Sérgio Augusto Moreira Cortez que esteve presente nessa jornada, auxiliando-me com conhecimento técnico, equipamentos, reagentes, e contribuindo para sucesso do trabalho.

Ao Dr. Idécio Nogueira da Silva, professor e orientador na graduação de Química Industrial, pela ajuda e carinho nessa etapa.

Aos meus amigos e companheiros da Separadus Banda pela paciência e compreensão, vocês são especiais.

Aos meus amigos de trabalho na EE Prof^o Léo Pizzato, pelo carinho, respeito, paciência e compreensão com as minhas ausências. Aos amigos da ETEC Pedro D'Arcádica Neto, e em especial ao Daniel Paulo Ferreira e Gizely Marques pelo carinho, bem como auxílio dispensado para realização deste estudo.

RESUMO

BRÁZ, Leandro Mateus. Fabricação de materiais porosos utilizando resíduos sólidos da indústria de processamento de mandioca. 2020. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina. 2020.

O presente estudo visa avaliar o potencial do reaproveitamento dos resíduos sólidos de fecularia para síntese de materiais porosos. Foi utilizada a casca de mandioca como material precursor, e dois resíduos industriais, um resíduo ácido, e outro básico para ativação química do biocarvão, buscando a formação de Carvão Ativado. Outro resíduo sólido, que é retido na caixa de sólido no início do processo industrial, foi utilizado para síntese de zeólita. O objetivo do trabalho foi sintetizar, e caracterizar, os materiais porosos. O material precursor casca, foi coletado úmido na indústria, e foram realizados ensaios de hidrocarbonização em reator de aço inox. Após, síntese do biocarvão e ativação química, foram realizados testes de adsorção usando azul de metileno e paracetamol, indicando resultados promissores com remoção de 98% para os CAs ativados com resíduos. Para a síntese de zeólita, o material precursor foi decantado, calcinado por 4h, e após trituração foi realizada a extração de silício com NaOH, e a síntese da zeólita realizada com NaAlO₂. A caracterização dos Carvões Ativados, foram realizadas por meio de Análise colorimétrica que indicou a presença da formação de carbono na amostra de 12h de carbonização, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) indicando a formação de grupos funcionais na superfície da amostra, confirmando assim, a formação de porosa através do processo de remoção de corante azul de metileno e paracetamol. Para a caracterização da Zeólita, foi realizada as análises de Difração de Raios X (DRX) o que indicou a formação de Zeólita tipo A, conforme picos apresentados e comparados com os dados da literatura, bem como, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) que confirmou as características cristalinas da amostra através de bandas na entre 1000cm⁻¹ e 400 cm⁻¹. A síntese de CAs, bem como de Zeólitas, foi realizada em escala de bancada, e através dos resultados obtidos confirmou-se ser possível a utilização dos resíduos de fecularia na síntese de materiais com valor agregado, sendo possível para trabalhos futuros sua aplicação em escala piloto para o polimento do tratamento instalado na própria fecularia, ou em outros processos industriais.

Palavras Chave: Carvão Ativado. Zeólitas. Resíduos Industriais. Carbonização hidrotérmica.

ABSTRACT

BRÁZ, Leandro Mateus. Manufacture of porous materials using solid residues from the cassava processing industry. 2020. 85 f. Dissertation (master's in environmental engineering) - Graduate Program in Environmental Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina. 2020.

The present study aims to evaluate the potential for reusing solid starch residues for the synthesis of porous materials. Cassava peel was used as a precursor material, and two industrial residues, an acidic residue, and a basic one for chemical activation of biochar, seeking the formation of Activated Carbon. Another solid residue, which is retained in the solid box at the beginning of the industrial process, was used for the synthesis of zeolite. The objective of the work was to synthesize, and characterize, the porous materials. The precursor material, bark, was collected wet in the industry, and hydrocarbonization tests were carried out in a stainless-steel reactor. After synthesis of the biochar and chemical activation, adsorption tests were carried out using methylene blue and paracetamol, indicating promising results with 98% removal for the CAs activated with residues. For the synthesis of zeolite, the precursor material was decanted, calcined for 4 hours, and after crushing, the extraction of silicon with NaOH was performed, and the synthesis of the zeolite performed with NaAlO₂. The characterization of Activated Coals was carried out by means of Colorimetric Analysis that indicated the presence of carbon formation in the 12h carbonization sample, Infrared Spectroscopy by Fourier Transform (FTIR) indicating the formation of functional groups on the sample surface, confirming thus, the formation of porous through the process of removing methylene blue dye and paracetamol. For the characterization of Zeolite, X-ray Diffraction (XRD) analyzes were performed, which indicated the formation of Zeolite type A, according to the peaks presented and compared with the literature data, as well as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) that confirmed the crystalline characteristics of the sample through bands between 1000cm⁻¹ and 400cm⁻¹. The synthesis of CAs, as well as Zeolites, was carried out on a bench scale, and through the results obtained it was confirmed that the use of starch residues in the synthesis of materials with added value was possible, making it possible for future work to be applied in scale. pilot for polishing the treatment installed in the starch shop itself, or in other industrial processes.

Keywords: Activated charcoal. Zeolites. Industrial waste. Hydrothermal Carbonization.

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

Å – Angstrom

ASE - Área Superficial Específica

ANOVA – Análise de Variância

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATM - Atmosfera

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CA - Carvão Ativado

CAC - Carvão Ativado Comercial

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

DRX – Difração de Raio X

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

L* - Luminosidade

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Normas Brasileira

pH - Potencial Hidrogeniônico

pHPCZ – Ponto de Carga Zero

ppm –Partes por Milhão

TA - Taxa de Aquecimento

TC - Temperatura Final de Carbonização

TI - Tempo de Impregnação

TMP - Tamanho Médio de Poros

UV-VIS –Ultravioleta – Visível

VTP - Volume Total de Poros

ZSM-5 – Zeólite Socony Mobil-5

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspecto geral da planta da mandioca, com raízes e parte aérea.	19
Figura 2 - Fluxograma dos resíduos gerados nas fecularias.....	23
Figura 3 - Representação dos diferentes tamanhos de poros presentes na estrutura de carvões ativados.	29
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção	35
Figura 5 - Representação das unidades formadas das zeólitas: Tetraedros do tipo TO_4	36
Figura 6 - Diferentes estruturas de poros	37
Figura 7 - Estrutura da zeólita A.....	38
Figura 8 - Ponto de coleta de casca na indústria, material precursor para síntese CA	40
Figura 9 - Ponto de Coleta da Torta	46
Figura 10 - Coeficientes de contraste para o fatorial 2^3 , com a remoção média dos ensaios.....	53
Figura 11 - Interação entre Temperatura x Tempo para remoção de Azul de metileno	54
Figura 12 - Carvão Ativado, com agente ativador básico	55
Figura 13 - Carvão Ativado, com agente ativador ácido.....	55
Figura 14 - Espectros FTIR dos biocarvões, obtido a $150^\circ C$ com 3g/12h e 72h, a $150^\circ C$ com 12g/12h e 72h.....	58
Figura 15 - Espectros FTIR dos biocarvões, obtido a $200^\circ C$ com 3g/12h e 72h, a $200^\circ C$ com 12g/12h e 72h.....	59
Figura 16 - Espectros FTIR dos Carvões Ativados em diferentes condições reacionais 2h a $800^\circ C$, para resíduo ácido, e resíduo básico	60
Figura 17 - Adsorção em 24h do Biocarvão e CAs com solução de Azul de Metileno $100mg.L^{-1}$	61
Figura 18 - Amostras de solução de azul de metileno + CAs nos testes de adsorção por 24h	62
Figura 19 – Adsorção paracetamol em solução de $600mg.L^{-1}$	63
Figura 20 - Variação da remoção (%) de paracetamol para diferentes valores de pH da solução em 360 minutos ($C_0 = 600mg.L^{-1}$ e $m = 25 mg$).	64

Figura 21 - Variação da remoção (%) de paracetamol para diferentes valores de pH da solução em 360 minutos ($C_0=600 \text{ mg.L}^{-1}$ e $m = 25\text{mg}$).....	65
Figura 22 - Probabilidade normal dos efeitos em relação a concentração de Si obtida na extração.....	68
Figura 23 - DRX da zeólita A sintetizada em condições padrão.....	70
Figura 24 - Zeólitas Sintetizadas com resíduos de feccularia, calcinado para diferentes tempos.....	71
Figura 25 - FTIR para as amostras sintetizadas em 8h.....	73
Figura 26 - FTIR para as amostras sintetizadas em 24h.....	73
Figura 27 - FTIR para as amostras sintetizadas em 4.....	74
Figura 28 - FTIR para as amostras sintetizadas em 72h.....	74

LISTA DE TABELAS / QUADROS

Tabela 1 - Composição tecnológica das raízes de mandioca	21
Tabela 2 - Principais efluentes gerados	23
Tabela 3 - Composição físico-química da manipueira.....	24
Tabela 4 - Diferentes materiais precursores, aplicados para a síntese de carvão ativado.....	28
Tabela 5 - Técnicas de modificação da estrutura do carvão ativado: vantagens e desvantagens.....	32
Tabela 6 - Características gerais dos processos de adsorção física e adsorção química.....	34
Tabela 7 - Influências dos parâmetros na síntese de zeólitas.....	39
Tabela 8 - Níveis e variáveis estudados no planejamento experimental 2 ³	41
Tabela 9 - Preparo para impregnação de resíduo em carvão + ativação química do carvão	43
Tabela 10 - Ajuste de pH conforme recipiente	44
Tabela 11 - variáveis no processo de extração do silício	48
Tabela 12 - Resultado da concentração de silício nas soluções após extração	49
Tabela 13 - Níveis e variáveis estudados no planejamento experimental 2 ³	49
Tabela 14 - Matriz do planejamento experimental fatorial 2 ³ , com fatores e níveis estudados na produção de carvão, e suas respectivas respostas.	51
Tabela 15 - Coeficientes de contraste para o fatorial 2 ³ , com a remoção média dos ensaios.....	52
Tabela 16 - Verificação entre níveis dos fatores da variância (ANOVA)	53
Tabela 17 - Teste de luminosidade (L*) para cada ensaio	56
Tabela 18 - Concentração das amostras e seus testes de adsorção por 24h com os CA.	61
Tabela 19 - Descrição das médias das concentrações de paracetamol em mg. L ⁻¹ após adsorção utilizando CAs com resíduo ácido, e básico para cada amostra.....	63
Tabela 20 - Matriz do planejamento experimental fatorial 2 ³ , com fatores e níveis estudados na extração de Si, e respectiva resposta.	66
Tabela 21 - Coeficientes de contraste para o fatorial 2 ³ , percentual de contribuição das variáveis do processo	67
Tabela 22 - Verificação entre níveis dos fatores da variância (ANOVA)	68

Tabela 23 - Análise ANOVA.....	69
--------------------------------	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 MANDIOCA.....	19
3.1.1 Característica da planta.....	19
3.1.2 Composição tecnológica das raízes de mandioca	20
3.1.3 Indústria da Mandioca	22
3.1.4 Manipueira.....	24
3.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS E AGROINDUSTRIAIS.....	25
3.3 CARVÃO ATIVADO.....	27
3.3.1 Materiais precursores, usos e aplicações	27
3.3.2 Porosidade.....	28
3.3.3 Síntese do Carvão Ativado.....	30
3.3.4 Processo de ativação física ou química do carvão.....	32
3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	33
3.4.1 Isotermas de equilíbrio de adsorção	35
3.5 ZEÓLITAS	36
3.6 SÍNTESE DE ZEÓLITAS	38
4. METODOLOGIA	40
4.1 MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO.....	40
4.2 COLETA, PREPARO DA AMOSTRA E PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	40
4.3 SÍNTESE E PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	41
4.3.1 Processo de carbonização hidrotérmica	41
4.3.2 Rendimento em massa de adsorvente biocarvão	42
4.3.3 Ensaios de adsorção com biocarvão com azul de metileno	42
4.4 Ativação química do biocarvão de casca de mandioca.....	43

4.5	Efeito no pH no processo de adsorção de paracetamol utilizando os Carvões ativados.....	44
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO.....	45
4.6.1	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	45
4.6.2	Análise colorimétrica nas amostras de biocarvão e carvão ativado	45
4.7	MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE ZEÓLITA	46
4.8	COLETA DA AMOSTRA, REAGENTE E EQUIPAMENTOS.....	46
4.9	PREPARO, E CALCINAÇÃO DA AMOSTRA.....	47
4.10	EXTRAÇÃO DE SILÍCIO NA AMOSTRA, APÓS CALCINAÇÃO	47
4.11	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SILÍCIO	49
4.12	SÍNTESE DAS ZEÓLITAS COM RESÍDUO DE FECULARIA.....	50
4.13	CARVÃO ATIVADO.....	50
4.13.1	Planejamento experimental 2³ para síntese do biocarvão	50
4.13.2	Síntese das amostras de Carvão Ativado com resíduo ácido e básico	55
4.13.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	57
4.13.4	Ensaio de adsorção com azul de metileno	61
4.13.5	Ensaio de adsorção de paracetamol	63
4.14	ZEÓLITAS	66
4.14.1	Planejamento Fatorial 2³ para extração de Silício	66
4.14.2	Análise do Difratoograma de Raio-X (DRX)	70
4.14.3	Análise dos espectros de infravermelhos (FTIR)	72
5.	CONCLUSÃO	76
6.	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7.	REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

A incessante e demasiada exploração dos recursos naturais disponíveis, estão diretamente ligadas à degradação do meio ambiente, e conseqüentemente a escassez dos recursos disponíveis. Essa relação de desequilíbrio tem sido acelerada especialmente, em virtude da disposição imprópria dos mais variados resíduos, ocasionado, portanto, a poluição das águas, solo e ar.

Atualmente, há uma percepção e reconhecimento sobre os recursos naturais serem finitos, deste modo, surgem modificações no cenário industrial, com a inserção de técnicas, bem como, métodos que agreguem simultaneamente segurança e preservação ambiental, aumentando assim, a eficiência energética dos processos produtivos, por meio da utilização de matérias-primas que levem à minimização da geração de resíduos.

Neste sentido, o reaproveitamento dos resíduos industriais e agroindustriais é considerado uma alternativa economicamente viável nos moldes do desenvolvimento sustentável, e deve ser adotado para minimizar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, solo, ar, e assim preservar o meio ambiente (COSTA, 2015)

Dentre os produtos sintetizados a partir de resíduos agroindustriais, destacam-se os materiais porosos, como por exemplo, o Carvão Ativado (CA) e as zeólitas. Segundo Titirici *et al.* (2015), os carvões ativados, podem ser produzidos a partir de diversos precursores, de origem mineral, ou vegetais, sendo as biomassas as fontes renováveis, que por sua vez constitui-se em uma alternativa viável, econômica e ecologicamente correta para esse fim.

Assim, projetos de conversão de resíduos industriais e agrícolas em carvão ativado, pode ser a solução ambiental e energética a partir de tecnologia ecologicamente sustentável, proporcionando retorno econômico às empresas brasileiras.

Na síntese do carvão ativado, o material precursor é carbonizado, e após esse processo, pode ser ativado por processo físico utilizando vapor de água e CO₂, ou processo químico utilizando agentes ativadores ácidos ou básicos, conhecido como ativação química.

A ativação química apresenta vantagens como maior área específica no carvão e por ser realizada em menores temperaturas, entretanto, suas

desvantagens estão na geração de efluentes e custos na aquisição de agentes ativadores químicos, sendo está uma das grandes barreiras para a síntese desse tipo de produto. Portanto, a utilização de materiais alternativos como efluentes industriais com características ácidas ou básicas, tem sido uma opção para a ativação química, a fim de reduzir custo na produção de carvão ativado segundo Ramos (2009) e Neusatz Guilhen (2018).

Conforme Schimmelpfennig (2012), o carvão ativado pode ser utilizado com adsorvente na purificação de diversos poluentes presentes em meio gasoso, ou na eliminação de sabor e odor de água, devido às suas características como área específica elevada, alta capacidade de adsorção e dessorção, por esta razão o interesse na obtenção de carvões ativados a partir de novas matérias-primas de baixo custo tem sido mundial.

Outro material utilizado no processo de adsorção são as zeólitas, pois apresentam grande aplicação como adsorventes seletivos, catalisadores, e podem ser empregadas em polímeros para aumentar a permeabilidade ao vapor de água ou melhor a absorção de umidade (FERREIRA, 2015).

Tradicionalmente, para a fabricação de zeólitas utilizam-se matérias-primas mais econômicas, e naturais tais como diatomito, perlita, caulim, que formam zeólitas do tipo A, X, ZSM-5, entre outras. Entretanto, atualmente vem sendo desenvolvido estudos, utilizando resíduos de agroindústria, como fonte de silício para a síntese de zeólita, como por exemplo, a aplicação de cinza de bagaço de cana de açúcar de acordo com estudos realizados por Moisés (2014).

Desde a primeira síntese de zeólitas em meados de 1862, o processo vem se desenvolvendo constantemente, e dentre eles pode-se destacar o método sol-gel e o hidrotermal (BRECK, 1974).

Logo, destaca-se ainda não apenas os benefícios ambientais, mas os econômicos na síntese desses tipos de produtos, pois o Brasil apresenta uma grande diversidade de biomassa, e com toda essa disponibilidade de recursos renováveis ao se utilizar os resíduos das cadeias produtivas das agroindústrias a fim, é produzido materiais com valor agregado.

Os processos agroindustriais geram os mais variados tipos resíduos, e dentre as agroindústrias com expressiva importância no mercado brasileiro, e de grande potencial poluidor, estão as de processamento de mandioca, seguimento que produz farinha ou fécula.

No processo industrial, a mandioca é descascada, picada e prensada, gerando então a “Manipueira”, um efluente líquido com altas concentrações de matéria orgânica e tóxica devido a presença de um glicosídeo característico da planta, potencialmente hidrolisável a ácido cianídrico. Além da manipueira, existem outros resíduos como, as cascas provenientes do descascamento das raízes, o bagaço, e o lodo gerado no biodigestor, que em tempos estabelecidos por cada unidade industrial, são enviados para aterros, gerando assim custos para as unidades industriais.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo propor alternativas para agregar valor aos resíduos sólidos gerados em fecularias. Portanto, para a produção de biocarvão a partir da casca de mandioca, será aplicado o processo de carbonização hidrotérmica para a síntese, e ativação química com a aplicação de resíduos industriais como agente ativador, sendo um ácido e um básico.

Em um processo inovador, será aplicado o resíduo proveniente da caixa retenção de sólidos, que está localizada na entrada do tratamento de efluentes do processo industrial como fonte de silício para reação, a fim de sintetizar zeólitas do tipo A, com relação molar Si/Al igual a 1, buscando assim produtos com valor agregado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo propor uma alternativa para agregar valor aos resíduos sólidos gerados em fecularias, por meio do seu uso como materiais precursores, no processo de fabricação de materiais porosos como carvão ativado e zeólita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar os materiais precursores, e realizar planejamento fatorial para obter as melhores condições de reação hidrotérmica, para síntese de biocarvão e zeólita;
- Produzir, e realizar ativação química no biocarvão utilizando efluentes industriais como agentes ativadores;
- Realizar adsorção com corante azul de metileno e paracetamol, para verificar a formação de porosidade no CAs, e influência do pH.
- Caracterizar os materiais porosos obtidos, análise colorimétrica, FTIR e DRX.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MANDIOCA

3.1.1 Característica da planta

No Brasil a mandioca é conhecida nas diferentes regiões como: aipi, aipim, macaxeira, mandioca-doce, mandioca-mansa, maniva, maniveira, pão de pobre, e é cultivada em climas tropicais e subtropicais, sendo considerada uma das mais antigas do continente sul-americano.

A cultura da mandioca (*Manihot esculenta*), é considerada uma cultura perene, que necessita de muita luz, portanto, essa planta é capaz de tolerar estresses hídricos, produzindo rendimentos satisfatórios mesmo em condições de solo de baixa fertilidade.

A parte aérea da planta é composta de folhas e hastes, e a subterrânea composta pelas raízes, onde não há brota como os tubérculos, por essa razão não serve para multiplicação da planta (TALMA, 2012).

O aspecto geral da planta da mandioca com raízes e partes aéreas é descrito conforme Figura 1.



Figura 1 - Aspecto geral da planta da mandioca, com raízes e parte aérea.

Fonte: Adaptado de TALMA, (2012)

3.1.2 Composição tecnológica das raízes de mandioca

Atualmente são conhecidas sete mil variedades de mandioca, e a classificação da raiz é feita de acordo com a toxicidade. A mandioca considerada “mansa” é própria ao consumo humano e sua produção é realizada em grande parte na agricultura familiar. A raiz de mandioca com altas concentrações de cianogênico é considerada “brava”, o que a torna imprópria para o consumo de mesa, sendo necessário o processamento em derivados como farinha ou fécula.

A estimativa de área de produção em 2019 foi de 1,28 milhões de hectares, isso equivale a 19,4 milhões de toneladas, conforme dados do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, de janeiro de 2020, sendo o Pará, Paraná, São Paulo, Amazonas, Acre, Bahia, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul, os estados com maior destaque de produção.

As atividades relacionadas ao cultivo da mandioca e seus derivados, geram quase um milhão de empregos no país, sendo 450.000 diretos e 500.000 indiretos, e o Valor Bruto da Produção (VBP) agropecuária relacionada a exportação de mandioca, foi de R\$ 141,611 milhões em 2019 (BRASIL, 2020).

O desempenho industrial das indústrias de processamento de mandioca está relacionado ao conhecimento das características da matéria-prima. Deste modo, Bianchi e Cereda (1999) apresentam a composição tecnológica das raízes de mandioca, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição tecnológica das raízes de mandioca

Umidade (%)	71,50
MATÉRIA SECA (%)	
Proteína Bruta	0,43
Carboidrato	94,10
Cinza	2,40
MINERAIS DAS CINZAS (g kg⁻¹ de matéria seca)	
Nitrogênio	0,84
Fosforo	0,15
Potássio	1,38
Cálcio	0,13
Magnésio	0,04
Sódio	56,00
(mg kg⁻¹ de matéria seca)	
Manganês	12,00
Ferro	18,00
Cobre	8,40
Boro	3,30
Zinco	24,00
Molibidênio	0,90
Alumínio	19,00
Outros	
Oxalato (%)	0,32
HCN (mg 100g ⁻¹)	38,00
Ácido fítico (%)	76,00

Fonte: Bianchi e Cereda (1999)

3.1.3 Indústria da Mandioca

A mandioca apresenta importante papel na alimentação tanto no Brasil, como em outros países no mundo, devido seus valores nutricionais. Este produto além de bastante apreciado na culinária entre os diversos pratos, pode ser destinado para indústrias em seus principais derivados como a farinha ou féculas (PINTO, 2008).

O processamento industrial de mandioca, atualmente, tem acentuado crescimento devido sua alta demanda, e por apresentar grande diversificação no uso em indústrias de papel, colas, tintas, dropes de goma, cremes, tortas etc. (PAPONG et al., 2014; e SANTOS, 2016).

No Brasil as empresas processadoras de mandioca são conhecidas como farinheiras ou fecularias, e são classificadas desde empresas artesanais até grandes empresas, responsáveis por processar mais de 15000ton/ano, mas a produção para as economias locais é predominantemente para subsistência e abastecimento regional.

A cadeia produtiva das fecularias apresenta grande importância devido a diversidade de aplicação de seu produto principal em muitos processos, porém esta atividade gera uma quantidade considerável de material, sólido e líquido, descartados como resíduo ou subproduto (DEL BIANCHI, 1998, *Apud*, PINTO 2013).

A quantidade, bem como qualidade dos resíduos gerados dependem de fatores como tipo de processo, tempo de armazenagem, e em muitos casos são nocivos ao meio ambiente, o que demanda das empresas a necessidade de elevados investimentos no tratamento, para atender aos padrões lançamento conforme legislação vigente, deste modo, processos são desenvolvidos visando diminuir gastos com resíduos gerados, ou mesmo para gerar produtos com valor agregados (CEREDA, 1994).

A cada tonelada de mandioca processada, são produzidos em média 265 Kg de fécula, e os resíduos sólidos gerados são basicamente as cascas, fibras, bagaço, sendo 35 Kg de casca e 30 Kg de bagaço, além de alto volume manipueira (ROXKO, 2011).

Os resíduos líquidos das fecularias são os que apresentam maior problemática, pois são gerados em grandes volumes e possuem elevado potencial poluente. A Tabela 2 apresenta os principais resíduos líquidos gerados no processamento industrial.

Tabela 2 - Principais efluentes gerados

Resíduo	Relação
Água de lavagem	Efluente gerado nos lavadores/descascadores
Água de extração de fécula	Água da raiz diluída na água de extração
Manipueira ou água vegetal	Líquido resultante da etapa de extração e purificação da fécula

Fonte: Cereda (2001)

Além dos grandes volumes produzidos, os resíduos líquidos apresentam alto teor poluente, devido à presença de carboidratos, açúcares solúveis entre outros, e há um grande volume de água utilizada no processo industrial.

A Figura 2 apresenta um fluxograma com todas as entradas de água e resíduos e efluentes gerados para o processamento de uma tonelada de mandioca.

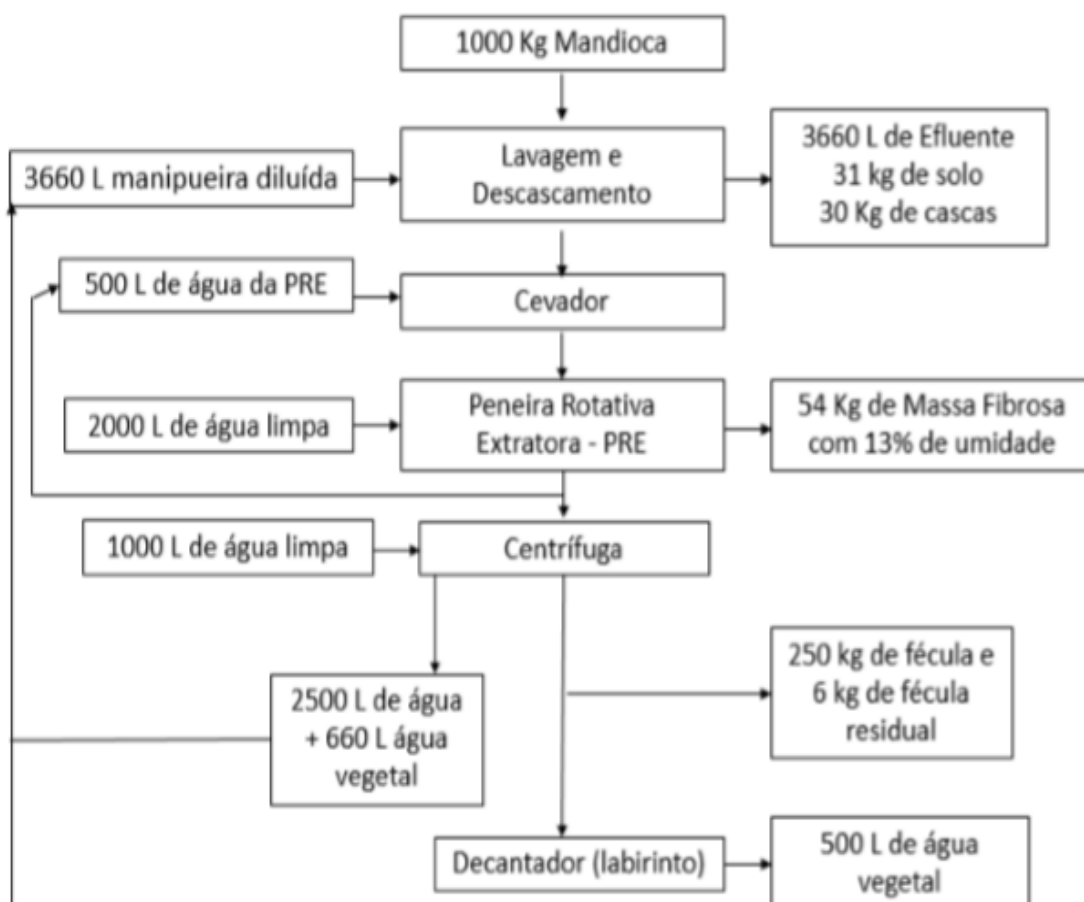


Figura 2 - Fluxograma dos resíduos gerados nas fecularias
Fonte: Adaptado de Kuczman (2011)

Algumas medidas têm sido repensadas, tais como, reúso da água vegetal na lavagem de raízes, utilização de casca para alimentação animal, biodigestores para tratamento do efluente, e conseqüentemente gerando biogás que é introduzido no processo reduzindo custos com aquisição de biomassa.

3.1.4 Manipueira

A manipueira é um líquido proveniente da prensagem das raízes amiláceas da mandioca em suspensão aquosa, composta de amido, glicose, outros açúcares, proteínas, sais e a linamarina que dá origem aos derivados cianogênicos.

A fécula tem expressiva importância no mercado nacional e internacional, entretanto, a manipueira pode apresentar sérias ameaças para o ambiente, pois apresenta alto teor de matéria orgânica e cianeto.

De acordo com Santos (2016), a composição química da manipueira de fecularias é variável e dependem fatores como: espécie da mandioca, tipo de solo, condições climáticas, processamento adotado pela indústria, entre outros. A Tabela 3 apresenta a composição físico-química da manipueira, obtidas em alguns estudos da literatura.

Tabela 3 - Composição físico-química da manipueira

Parâmetros	SUHARTINI et al. (2013)	MELO et al (2005)	FEIDEN (2001)
Carbono orgânico total (mg.L ⁻¹)	-	-	2.604
Cianeto livre (mg.L ⁻¹)	4,2	0,80	10
Demanda bioquímica de oxigênio (mg.L ⁻¹)	1.702	8.844	-
Demanda química de oxigênio (mg.L ⁻¹)	6.370	16.020	11.484
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	-	311	74
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg.L ⁻¹)	-	229	420
pH	5,8	3,7	6,2
Potássio total (mg.L ⁻¹)	-	583	1.215
Sólidos suspensos totais (mg.L ⁻¹)	207	260	-

Fonte: Santos (2016)

Grande parte das farinheiras e fecularias optam por tratar a manipueira em biodigestores, ou sistema de lagoas, neste sentido, o conhecimento da legislação vigente, é necessário em virtude do lançamento do efluente tratado, ser feito em córregos próximos as instalações industriais.

A legislação federal bem como a legislação do estado de São Paulo estabelece diretrizes para o lançamento efluente agroindustrial como a manipueira. Assim, para a disposição de efluentes em corpos hídricos no estado de São Paulo, deve-se basear na referência legal CETESB, que é o Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976, juntamente ao Decreto 375 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

O Art. 18 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

I - pH entre 5,0 e 9,0;

II - Temperatura inferior a 40°C;

III - Materiais sedimentáveis até 1,0 mL.L⁻¹ em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - Substâncias solúveis em hexana até 100 mg.L⁻¹;

V - DBO 5 dias, 20°C no máximo de 60 mg.L⁻¹;

Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80% (oitenta por cento).

Portanto, esses tratamentos devem ser eficientes, para que o efluente no ponto de lançamento atenda as especificações exigidas.

3.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS E AGROINDUSTRIAIS

Atualmente, a exploração dos recursos naturais para atender as atividades antrópicas e suas demandas, tem gerado resíduos sólidos, líquidos e gasosos com a mais alta complexidade, e o lançamento indiscriminado desses resíduos sem tratamentos ou tratamento inadequado, agravam ainda mais as condições de degradação do meio ambiente.

As grandes quantidades geradas, somada a gestão ineficiente dos resíduos agrícolas e industriais, expõe principalmente os corpos hídricos a efeitos adversos, portanto, é essencial o desenvolvimento de estudos aplicados que utilizem os diversos tipos de resíduos na síntese de novos produtos (CESTESB, 2020).

Outro aspecto a ser considerado, é a concentração de empreendimentos industriais e/ou agroindustriais em regiões produtoras na mesma bacia hidrográfica, pois o problema de poluição nos corpos hídricos e solo, podem ser ainda mais agravados por conta do lançamento de grandes volumes de efluentes líquidos, conforme citado pelos autores Kuczán *et al.* (2011) e DI Bernardo (2005).

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, conforme estabelecido na Lei nº 12305:2010, os resíduos sólidos são classificados de acordo com a sua origem e periculosidade. A ABNT NBR 10004:2004, classifica resíduos sólidos pela sua periculosidade podendo dividir em: (i) Classe 1 perigosos como por exemplo graxas e produtos químicos; (ii) Classe 2 não perigosos podendo ser subdivida em II-A, não inertes como os lodos de estações de tratamento de esgoto, e II-B inertes como por exemplo entulho.

Nos processos industriais e agroindustriais, a geração de resíduos sólidos em muitos casos é algo inevitável, portanto, uma possível solução ambiental e economicamente viável, tem sido sua utilização como material precursor na síntese de produto com valor agregado, como por exemplo, o carvão ativado, zeólitas entre outros (SCHULTZ, 2016).

Deste modo, medidas de caracterização, reaproveitamento ou aproveitamento, são algumas das atitudes a serem adotadas para minimizar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, solo, ar e assim preservar o meio ambiente (LEME, 2014; e CONAMA, 2019).

Dentre os diversos setores produtivos no Brasil, o de processamento de mandioca destaca-se em virtude de sua capacidade produtiva, versatilidade e importância sociocultural.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2003), o processamento de mandioca é causador de relevante impacto ambiental, pois gera a “Manipueira” ou Água vegetal, um efluente líquido com altas cargas orgânicas, além de resíduos sólidos como casca, e os lodos provenientes dos biodigestores que são

instalados na maior parte desse tipo de agroindústria para o tratamento de seu efluente gerado.

Os resíduos se diferem do lixo, pois o lixo é classificado como algo sem nenhum valor agregado, sendo destinado apenas ao descarte, entretanto, os resíduos possuem algum valor agregado, uma vez que podem conter substâncias de alto valor, e com a devida tecnologia, podem ser reutilizados no processo, como matéria-prima para subprodutos, ou seja, transformados em materiais comercializáveis. Assim, o resíduo como o bagaço sólido retido na caixa de sólido instalada no início do tratamento de efluente nas fecularias, apresenta teor de silício, e podem ser matéria-prima para síntese de zeólitas, bem como, a casca de mandioca, que pode ser utilizado como material precursor para síntese de biocarvão, ou carvão ativado, que são considerados materiais com elevada área específica e aplicação como adsorvente.

3.3 CARVÃO ATIVADO

3.3.1 Materiais precursores, usos e aplicações

O carvão ativado é um material poroso com ampla capacidade de adsorção de muitas substâncias, e pode ser obtido a partir de tecnologias de conversão termoquímica, e ativação de materiais carbonáceos.

A utilização do carvão ativado como adsorvente depende da natureza do material precursor, sendo que seu desempenho e eficiência estão relacionados com as condições e características físicas, bem como químicas, além da estrutura porosa e grupos funcionais presentes na superfície. Portanto, a escolha do material torna-se um fator determinante para o rendimento desejado no processo de adsorção (CHAVES, 2009).

Os resíduos sólidos agroindustriais podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de CA, essa alternativa, aproveita os tais resíduos para síntese de adsorvente com custo reduzido. Assim, resolvem-se os problemas de eliminação, descarte e gestão, podendo ser ainda uma alternativa a ser aplicada como adsorvente, no tratamento industrial da agroindústria geradora do material (GONG *et al.*, 2015)

Diversos métodos são aplicados ao tratamento de água e efluentes industriais, tais como: precipitação, troca iônica, coagulação, osmose reversa e

adsorção, entre outros. Destes, a adsorção é amplamente aplicada na remoção de contaminantes em meio aquoso. Isso se dá devido às vantagens da utilização tais como, a possibilidade de reutilização do adsorvente, a baixa geração de resíduos, eficiente remoção de substâncias, simplicidade de operação, aplicações analíticas laboratoriais entre outras (AKPA e NMEGBU, 2014; e COSTA, 2015).

A Tabela 4 descreve alguns resíduos utilizados como materiais precursores para a síntese de Carvão Ativado.

Tabela 4 - Diferentes materiais precursores, aplicados para a síntese de carvão ativado

Material precursor	Referência
Casca de Acácia Negra	LINHARES, 2016
Casca de arroz	REIS et.al, 2015
Torta de Mamona	FERREIRA, 2015
Resíduo de madeira de Candeia	BORGES et al., 2016
Borra de café solúvel	BIGOLON, 2015
Resíduo de coco de macaúba	NEUSATZ GUILHEN, 2018
Cascas do fruto de <i>Magoniapubescens</i>	ANTERO et al., 2019
Casca de Nozes	COSTA, 2015
Caroço de Açaí	CRUSZ JUNIOR, 2010
Ouriço da castanha do Brasil	
Casca de Cupuaçu	

Fonte : Elaborada pelo autor

3.3.2 Porosidade

Considerado um material poroso, o CA é utilizado no processo de adsorção para uma grande quantidade de substâncias. Sua composição média apresenta 88% de Carbono, 0,5% de Hidrogênio, 0,5% de Nitrogênio, 1% de Enxofre, 7% de Oxigênio e 3% de inorgânicos (VARGAS, 2010)

Os CAs são classificados segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicados (IUPAC), em função do diâmetro dos poros em macroporosos,

mesoporosos e microporos. Na Figura 3, é apresentado os poros em uma amostra de carvão ativado.

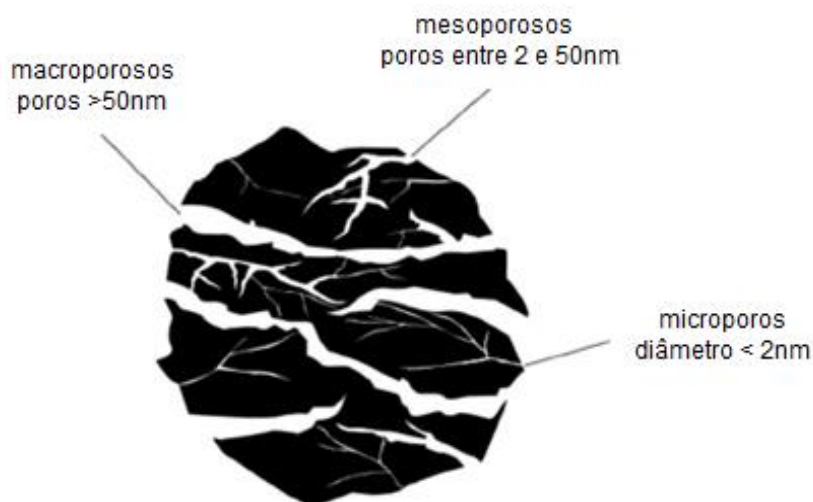


Figura 3 - Representação dos diferentes tamanhos de poros presentes na estrutura de carvões ativados.
Fonte: VARGAS, 2010

Os microporos controlam a adsorção com relação principalmente a moléculas pequenas como gases e solventes, e a maior parte da área dos CAs são formados por esse tipo de poro.

Os mesoporos com tamanho intermediário tem a função de adsorver moléculas com dimensões maiores como, por exemplo, os corantes.

Os macroporos possuem pouca influência na adsorção, sendo responsáveis pelo transporte de moléculas gasosas e para a acessibilidade de outras substâncias aos poros menores.

A adsorção física de gases é amplamente utilizada para determinar a distribuição de poros de acordo com o tamanho, sendo um importante parâmetro no estudo da estrutura porosa, ou seja, à área total do sólido.

A área de um carvão ativado varia de 800 a 1500 m²g⁻¹, podendo atingir até 4000 m²g⁻¹ dependendo das condições de produção o carvão ativado. Deve-se ressaltar, quanto maior sua a área, maior a capacidade de adsorção, e isso têm relação direta com o processo de ativação (CRUZ JUNIOR, 2010).

3.3.3 Síntese do Carvão Ativado

Para a conversão de resíduos agroindustriais em CA, pode-se aplicar tecnologias de conversão termoquímica como a torrefação, carbonização, pirólise, gaseificação e combustão, e por serem abundantes, as biomassas agroindustriais são fontes de energia renovável, neste sentido, os processos termoquímicos cada vez mais ganham evidência (WERLANG *et al.*, 2013).

A pirólise é um entre os processos termoquímicos que merecem destaque, e define-se em duas grandes categorias sendo a pirólise lenta, processo que emprega baixas taxas de aquecimento, normalmente de 0,1-1,0 °C e tempo de residência que varia de minutos a horas. Já a pirólise rápida, é uma tecnologia com elevados rendimentos, com taxas de aquecimentos de 10 até 1000 °C/s e tempo de residência de gases menor que 2 segundos (BATIDZIRAI *et al.*, 2013).

Segundo Lisy *et al.* (2012), a pirólise converte a biomassa na fase gasosa em gases contendo CO, CO₂, hidrocarbonetos e H₂. Na fase líquida a biomassa é convertida em alcatrão, que contém compostos orgânicos como aldeídos, ácidos, cetonas e álcoois ou em compostos com alta massa molar como açúcares, derivados de furanos, compostos fenólicos. Já na fase sólida a biomassa é convertida em carvão composta por carbono e cinzas.

Segundo Kouet *et al.* (2014), a gaseificação vem sendo estudada, e aplicada, pois, seu produto principal é um gás, com aplicações na produção de produtos químicos e energia. Essa tecnologia utiliza agentes gaseificadores como o ar, vapor, vapor/oxigênio, vapor/ar, ar/oxigênio.

As rotas na gaseificação da biomassa são a pirólise primária e secundária da biomassa, onde o material carbonáceo é convertido em CO, H₂, CO₂, metano, hidrocarbonetos livres ou em alcatrão e carvão, sendo que suas proporções são dependentes das condições utilizadas (FIGUEROA *et al.*, 2014).

A gaseificação tem maior aplicação comercial se comparada aos outros processos termoquímicos, por apresentar flexibilidade energética, maior eficiência termodinâmica, menor impacto ambiental quando combinada com tecnologia com sistemas de limpeza, sendo seu objetivo produzir um gás combustível a partir um resíduo agroindustrial, reduzindo assim os custos ou a produção de gases com características específicas requeridos em outros processos de produção (ZOU *et al.*, 2013).

3.3.3.1 Carbonização hidrotérmica

Para a obtenção de carvão a partir de biomassa secas, pode-se aplicar a pirólise, ou a torrefação que é uma pré-carbonização, onde se desenvolve na fase endotérmica da pirólise entre 250 °C a 300 °C.

Para as biomassas úmidas, a carbonização hidrotérmica (HTC), é convencionalmente aplicada. Neste processo, o material precursor é colocado em um recipiente fechado (reator) feito de aço inox, e ao material é adicionado água como solvente. O reator é aquecido a temperatura na faixa de 150 a 250°C, e por pressão autogerada, promove-se a hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação, devido à evaporação da água, obtendo-se o chamado biocarvão (PALA *et al.*, 2014; e SCHIMMELPFENNIG e GLASER, 2012).

Os mecanismos das reações envolvidas durante o processo carbonização hidrotérmica, ainda não foram elucidadas completamente, e alguns carboidratos simples como a glicose têm sido utilizados como modelos para tentar traçar os mecanismos de reação via HTC (KALDERIS *et al.*, 2014; e TITIRICI *et al.*, 2015).

As principais vantagens relacionadas à técnica de carbonização hidrotérmica estão em as temperaturas de carbonização ser tipicamente abaixo de 350°C, e a carbonização ocorrer na água sob pressão autogerada, evitando assim custos com secagem dos precursores, além de que a química da superfície, e as propriedades eletrônicas do produto finalizado podem ser facilmente controladas por meio de tratamento térmico adicional, enquanto a morfologia e a porosidade são mantidas (BERGE *et. al.*, 2011; e FUNKE e ZIEGLER, 2010).

Dentre os principais produtos obtidos na carbonização hidrotérmica, pode-se destacar a formação de combustível sólido, ou seja, o carvão marrom e o combustível líquido ou chamado bio-óleo. Os biomateriais destinados à correção do solo para aumentar a fertilidade, e a produtividade das culturas, além dos materiais de carbono que podem ser ativados para serem aplicados como adsorvente em sistemas de purificação de água etc., bem como catalisadores à base de carbono que podem ser utilizados na produção de produtos químicos finos ou em uma variedade de processos industriais (HU *et al.*, 2010).

3.3.4 Processo de ativação física ou química do carvão

Para a obtenção de CA, primeiramente é realizada uma etapa inicial de carbonização, para se eliminar materiais voláteis, assim cria-se um material de base carbonácea, mas com baixa porosidade. Após esse processo há necessidade de ativação, que de acordo com Chaves *et al.* (2009) pode ser física, onde o material de base carbonácea é exposto a vapor de água (H₂O) ou gás carbônico (CO₂).

O processo denominado ativação química, ocorre a partir do uso de agentes ativadores ácidos tais como ZnCl₂, H₃PO₄, HCl e H₂SO₄, entre outros, ou agentes básicos como KOH e NaOH, proporcionando o desenvolvimento da porosidade, e grupos químicos na superfície do material.

Os custos com aquisição desses materiais ainda são percalços a serem superados na síntese, mesmo assim, a aplicação dos carvões ativados ainda apresenta extrema relevância para os diversos fins. A Tabela 5 apresenta as vantagens e desvantagens das técnicas de funcionalizações subsequentes à ativação, na estrutura do carvão ativado por processos químicos ou físicos.

Tabela 5 -Técnicas de modificação da estrutura do carvão ativado: vantagens e desvantagens.

Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Ácido	Aumento do grupo superficial ácido na superfície do carvão ativado e aumento da habilidade de ligação com espécies metálicas.	Pode diminuir a área específica BET e o volume do poro. Pode apresentar efeito adverso na captura de orgânicos.
Básico	Aumenta a captura de orgânicos.	Pode diminuir a captura de íons metálicos
Impregnação de material extra	Aumento da capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e volume do poro.
Calor	Aumento da área específica BET e volume do poro.	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais superficiais.

Fonte: Ferreira (2015, p.18 apud Yin *et al.* 2007)

3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Considerada um fenômeno de superfície a adsorção é a acumulação de uma substância na interface de um adsorvente, onde gases ou líquidos os chamados adsorvato, são adsorvidos sobre uma fase sólida chamada de adsorvente (NASCIMENTO *et al*, 2014).

Existem dois tipos de mecanismos de adsorção, os físicos e os químicos. A adsorção por mecanismo físico, forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido, são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Assim, as moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido, onde é estabelecido equilíbrio, e o restante do adsorvato fica fase líquida.

Segundo Mezohegyi *et al.* (2012), na adsorção química, ou quimissorção, ocorre interações químicas entre o fluido adsorvido, e o sólido adsorvente em virtude da transferência de elétrons, sendo, portanto, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido.

Deve-se ressaltar que na adsorção física formam-se camadas moleculares sobrepostas, já na adsorção química uma única camada é formada, isso é importante, pois embora a adsorção física ou adsorção química sejam conceitos distintos, ambos não são completamente independentes, uma vez que não há distinção entre uma espécie ser física ou quimicamente adsorvida.

A Tabela 6 indica as características descritas para ambos os processos de adsorção.

Tabela 6 - Características gerais dos processos de adsorção física e adsorção química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção, 2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização	Alto calor de adsorção, 2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização
Não específica	Altamente específica
Fase adsorvida formando mono ou multicamada	Fase adsorvida formando monocamada
Sem dissociação de espécies adsorvidas	Pode haver dissociação das espécies adsorvidas
Significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser rápida ou lenta e é irreversível
Sem transferência de elétrons embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Com transferência de elétrons, levando a formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente

Fonte: Adaptada de Ruthven (1984)

De acordo com Foust *et al.* (1982), os Carvões Ativados “CAs” são formados por estrutura porosa que determina a capacidade de adsorção, portanto, sua estrutura química tem influência na interação com adsorvatos considerados polares ou apolares, pois os seus sítios ativos nos limítrofes dos anéis aromáticos determinam as reações químicas com outros átomos. Assim, a adsorção é afetada por diversos fatores como a estrutura dos poros, superfície química do adsorvente, propriedades do adsorvente, grupos funcionais, composição química, solubilidade do soluto, pH do meio, temperatura, tempo de contato e agitação, e além dessas propriedades adsorptivas, os precursores e o tipo de ativação: física ou química, bem como e as condições de processamento também influenciam.

Fatores como grandes áreas superficiais específicas, tamanhos apropriados dos poros, carga elétrica dos grupos da superfície também aumentam ou impedem a adsorção utilizando carvão e o teor de cinzas, portanto, as propriedades de superfície dos CAs variam em função do precursor, bem como, das condições de carbonização e ativação, assim é importante caracterizá-lo a respeito do número e tipo de grupos na superfície, polaridade da superfície, distribuição dos tamanhos dos poros, área de superfície total, sendo esse método proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) conforme descrito por GAO, *et al.*, (2015).

3.4.1 Isotermas de equilíbrio de adsorção

A isoterma da adsorção tem uma relação direta com a quantidade de substância que pode ser adsorvida por uma quantidade específica de adsorvente, isso em função da concentração, e sobre certas condições. Segundo Laksaci *et al.* (2017), é possível avaliar a capacidade de adsorção de um sólido pela isoterma, e assim compará-lo com demais materiais porosos.

Amplamente utilizada para representar o estado de equilíbrio, a isoterma de adsorção indica e fornece informações a respeito do adsorvato, do adsorvente e do processo de adsorção, sobretudo determinando na área superficial do adsorvente, volume de poros, bem como, sua distribuição, e o calor da adsorção.

Existem alguns modelos para descrever as isotermas de adsorção, e entre elas as mais utilizadas são consideradas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, BET e a de Dubinin.

As isotermas são classificadas em diferentes tipos, segundo as características do adsorvente, conforme proposto por Brunauer *et al.* (1938). Assim grande parte dessas isotermas é resultante da adsorção física de N_2 , ou seja, da relação entre a quantidade molar de gás adsorvida e dessorvida por um sólido, em uma temperatura constante, em função da pressão relativa P/P_0 do gás. A Figura 4 descreve a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC (1985).

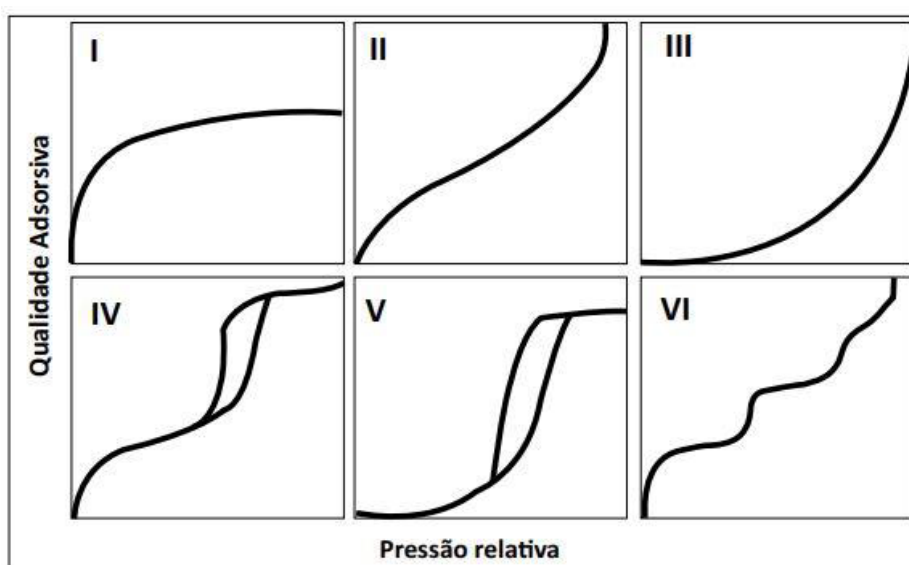


Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção
Fonte: Adaptado de FUNKE (2012)

Essa classificação está associada às propriedades do adsorvente, sendo a isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, com diâmetro (\emptyset) $< 20 \text{ \AA}$. As isotermas do tipo II e III são típicas de adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros, e a isoterma do tipo IV indica a formação de materiais mesoporosos (\emptyset entre 20 e 500 \AA) e macroporos ($\emptyset > 500 \text{ \AA}$) e a isoterma do tipo VI é característica de sólidos não porosos de superfície quase uniforme (RUTHVEN, 1984).

3.5 ZEÓLITAS

As zeólitas são compostos minerais, podendo ter origem natural ou sintética, apresentando características estruturais cristalinas bem definidas. Segundo Costa *et. al* (2012), são constituídas por tetraedros do tipo TO_4 , sendo “T” representado por diferentes átomos predominantemente Al e Si, mas podendo ser Ge, Fe, B, P ou Co.

Os tetraedros de alumina $(\text{AlO}_4)^{-5}$ e sílica $(\text{SiO}_4)^{-4}$ são conhecidos, como “unidade primária de construção”. A unidade de zeólitas está representada conforme a Figura 5.

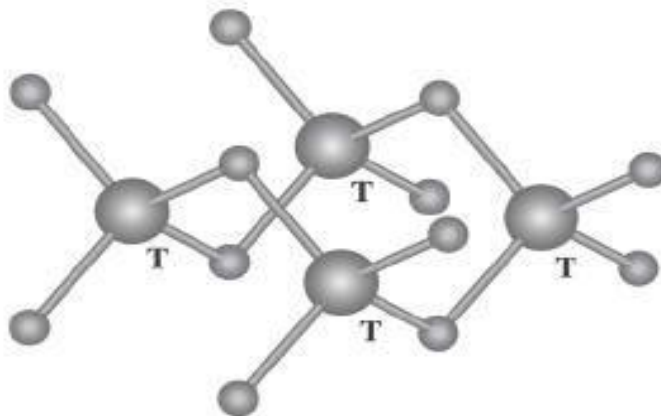


Figura 5 - Representação das unidades formadas das zeólitas: Tetraedros do tipo TO_4
Fonte: Adaptado de Braga e Morgon (2007)

As zeólitas apresentam diferentes estruturas de poros, na Figura 6 são mostrados os tipos de interstícios apresentados pelos materiais.

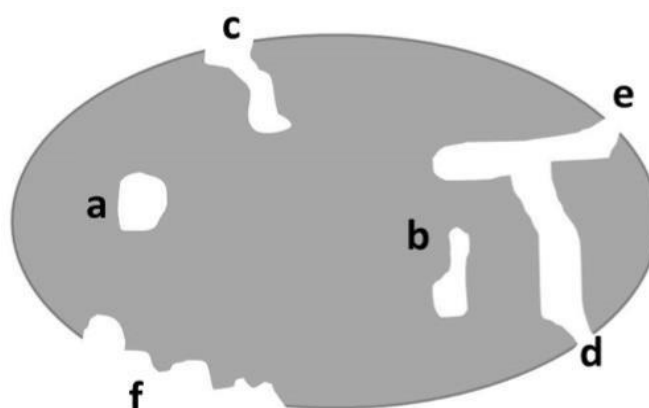


Figura 6 - Diferentes estruturas de poros
Fonte: SANTOS *et. al* (2010)

Os poros abertos estão representados por (c), (d) e (e), os poros fechados por (a) e (b), já a rugosidade da superfície por (f), ambos representados na Figura 6.

De acordo com Santos *et. al* (2010), os poros fechados não possuem atividade relacionada ao fluxo de líquidos e gases, porém tem influência quanto a densidade do material, e as propriedades mecânicas, bem como condutividade.

As Zeólitas naturais ocorrem na natureza em regiões com ativação alcalina de rochas vulcânicas, e são conhecidos aproximadamente 40 tipos de zeólitas, e as zeólitas naturais mais comuns são: Analcima, Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Faujasita, Ferrierita, Heulandita, Laumontita, Modernita e Phillipsita (Australian Institute of High Energetic Materials, 2020), e devido a presença de impurezas as zeólitas naturais, apresentam limitações de aplicação, deste modo, as zeólitas sintéticas começaram a ser sintetizadas.

A partir de soluções aquosas saturadas de composição definida de aluminatos e silicatos, a obtenção das zeólitas sintéticas, em geral são conduzidas à temperaturas de 25 a 300°C, e existem cerca de 200 tipos de zeólitas sintéticas conforme a International Zeolite Association (2020), sendo as mais comuns por exemplo, as zeólitas A, X, Y, L, F, ZSM-5, ZSM-11, entre outras (GIANNETTO, 1990).

As zeólitas A e X, dentre as sintéticas são as de maior utilização industrial, por apresentarem poros e cavidades com tamanhos consideravelmente grandes se comparados aos outros tipos, portanto, a elas confere-se uma vasta diversidade de

aplicações tais como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas industriais, suporte de fertilizantes, entre outros.

Sintetizada na forma sódica, e com relação Si/Al entre 1,0 e 1,2 a zeólita A, atualmente em sua estrutura apresenta uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, e o acesso a essa grande cavidade se dá através de poros de 4,2 Å de diâmetro. A Figura 7 representa a estrutura da zeólita A.

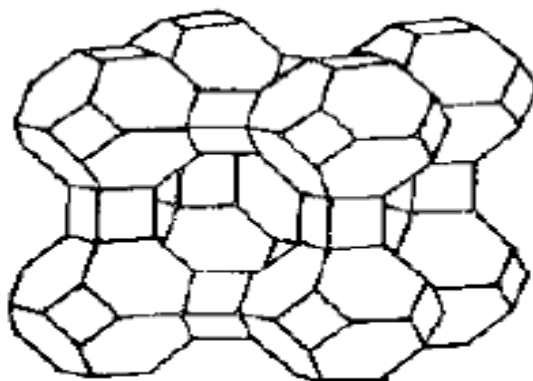


Figura 7 - Estrutura da zeólita A
Fonte: LUZ (1995)

3.6 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese tradicional das zeólitas é utilizando hidrogéis como matéria prima para o processo, porém novas alternativas são desenvolvidas utilizando matérias-primas mais econômica e naturais tais como: diatomito, perlita, caulim, sendo utilizadas para sintetizar zeólitas do tipo A, X, ZSM-5, entre outras (RAHMAN, 2009).

De acordo com Breck (1974), os rendimentos apresentados pelas sínteses são menores quando comparados com a utilização de reagentes de elevada pureza. Porém o processo utilizando matéria prima natural se mostra bastante atrativa, uma vez que apresenta baixos custos, possibilidade de reutilização de resíduo, contribuindo de forma significativa para o meio ambiente.

Desde a primeira síntese de zeólitas em meados de 1862, dentre os processos para obtenção das zeólitas pode-se destacar o método sol-gel e o hidrotermal (SINGER e BERKGAUT, 1995). O processo sol-gel, refere-se a síntese

em que ocorre uma transição da fase em que as partículas coloidais estão dispersas de maneira estável no fluido para uma fase de imobilização da fase líquida por meio da reticulação ou polimerização. Por sua vez a síntese hidrotermal é definida como uma reação química heterogênea na presença de solvente, com temperatura superior a temperatura ambiente e pressão maior que 1atm, sendo que a reação ocorre em sistema fechado em vasos selados ou autoclaves conforme Greeg e Sing, (1997).

De acordo com Rahman *et al.* (2009), muitos são os fatores que determinam a eficiência da reação, sendo possível destacar a temperatura de cristalização, tempo de cristalização, alcalinidade da mistura e a relação silício e alumínio da reação. A Tabela 7 apresenta a influência que cada parâmetro possui no processo.

Tabela 7 - Influências dos parâmetros na síntese de zeólitas

Variável	Influência
Temperatura de cristalização	Apresenta forte influência na formação das zeólitas, afetando a nucleação e o crescimento dos cristais.
Tempo de cristalização	Em geral a cristalinidade aumenta com o tempo, entretanto as fases são termodinamicamente metaestáveis, sendo assim aplicável a lei das reações sucessivas, na qual uma fase menos estável é substituída por outra mais estável. Sendo assim deve-se atentar a cinética da reação.
Alcalinidade da reação	Uma alcalinidade mais alta aumenta a solubilidade das fontes de alumínio e silício. Por sua vez quanto maior a alcalinidade maior a cristalização e menor a nucleação e o período de indução. Uma alteração na alcalinidade pode resultar em mudanças na morfologia das zeólitas.
Relação silício e alumínio	Apresenta grande influência na estrutura do produto, uma vez que a relação apresentada corresponderá a um tipo esperado de zeólita

Fonte: Rahman *et al.* (2009)

Portanto, no presente trabalho, busca sintetizar materiais porosos como a zeólitas do tipo A, a partir da utilização de resíduo industrial de fecularia como fonte de silício, bem como, o Carvão Ativado, a partir de material precursor casca, buscando assim produtos com valor agregado.

4. METODOLOGIA

4.1 MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO

Para o desenvolvimento do biocarvão e CA, utilizou-se a casca de mandioca como material precursor para a síntese do biocarvão e Carvão Ativado. Na Figura 8, é mostrado o ponto de coleta na indústria,



Figura 8 - Ponto de coleta de casca na indústria, material precursor para síntese CA
Fonte. Elaborada pelo Autor

4.2 COLETA, PREPARO DA AMOSTRA E PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

A casca de mandioca foi coletada na indústria às 7h da manhã devido à umidade e baixa exposição à luz solar. Após a coleta, realizou-se a secagem por 4 horas em estufa (fabricante Novatecnica, modelo NT1516) a 105 °C, necessário para posterior cálculo do rendimento em massa de produto ser formado. Em seguida, armazenou-se a massa seca de casca em frascos de plástico, e mantendo-os em temperatura ambiente.

Após secagem da casca de mandioca, o processo de carbonização hidrotérmica foi determinado por meio de planejamento experimental fatorial 2^3 (BURATTO *et al.*, 2012; e OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Os testes, levaram em consideração níveis altos e baixos de ambas as variáveis, para o volume útil de 40mL do reator de aço inox, e assim estabeleceu-se para a carbonização hidrotérmica das massas de casca de mandioca em 25mL de água deionizada no conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Níveis e variáveis estudados no planejamento experimental 2³

Níveis	Temperatura	Casca	Tempo
-	150°C	3 gramas	12h
+	200°C	12 gramas	72h

Fonte: Elaborada pelo autor

Essa codificação é importante, pois é atribuída relevância para todas as variáveis, em que passam a ser descritas em uma única escala entre -1 e +1 independentemente do valor original. A execução desse experimento, foi realizada em ordem aleatória para evitar introdução de erros sistemáticos (PEREIRA FILHO, 2018).

4.3 SÍNTESE E PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

4.3.1 Processo de carbonização hidrotérmica

Para a carbonização hidrotérmica das cascas de mandioca, 3g de biomassa foram dispersos em 25mL de água deionizada, e transferiu-se para o reator de aço inox. O sistema foi mantido à temperatura de 150 e 200°C, durante 12 e 72h, sendo as mesmas condições estabelecidas para ensaios com 12g de biomassa.

O produto carbonáceo obtido do processo de hidroconversão foi arrefecido até a temperatura ambiente, filtrado em um sistema a vácuo, lavado com água deionizada e seco a 105°C durante 4h.

Ao final do processo obtiveram-se amostras de biocarvão, e para cada ensaio de hidrocarbonização, foi realizada pesagem, pulverização e armazenagem em recipiente hermético. Essas condições de reação mencionadas foram adaptadas conforme resultados obtidos por Antero *et al.* (2019) e Fang *et al.* (2015).

4.3.2 Rendimento em massa de adsorvente biocarvão

Determinou-se o rendimento conforme método utilizado por Vargas (2010), calculando o rendimento separadamente para cada etapa do processo.

Equação 1 - Rendimento em massa de biocarvão

$$r(\%) = \frac{mf}{mp} \cdot 100$$

Em que,

mf = massa do carvão resultante da etapa analisada (g)

mp = massa do precursor utilizado (g)

Vale a pena destacar, que o rendimento neste tópico não considera a quantidade de carbono formado, ou seja, não está sendo considerado o rendimento da carbonização (quantidade de carbono) e sim, a relação mássica entre matéria-prima e produto.

4.3.3 Ensaio de adsorção com biocarvão com azul de metileno

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata, em que 0,05g do biocarvão em 50mL de solução 100mg.L⁻¹ de azul de metileno, por 24h a 150 rpm, a temperatura ambiente.

Terminado o contato da solução com o carvão, filtrou-se as soluções, e submeteu o remanescente à medida de absorção espectrofotométrica no comprimento de onda 665nm, conforme metodologia descrita por Soares (2017).

Após os testes de adsorção, realizou-se a quantificação da concentração remanescente de azul de metileno por regressão linear, obtida pela construção de curva de calibração analítica nas concentrações de: 0,5ppm; 1,0ppm; 2,0ppm; 5,0ppm; 7,0ppm e 9,0ppm com as medidas espectrofotométricas em espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo lambda 25 (Waltham, Estados Unidos da América).

4.4 ATIVAÇÃO QUÍMICA DO BIOCÁRVÃO DE CASCA DE MANDIOCA

Após planejamento fatorial 2³, foi sintetizado de 200g de biocarvão entre a melhor condição de carbonização hidrotérmica, em seguida dividiu-se a amostra em 100g, e realizaram-se a ativação tendo como finalidade alterar as características através do uso de substâncias químicas chamadas agentes ativadores.

As proporções de carvão, volume de água deionizada suficiente para dissolução completa do agente ativador estão descritos conforme a Tabela 9.

Tabela 9 - Preparo para impregnação de resíduo em carvão + ativação química do carvão

	Agentes ativadores	Mistura	Equipamento	Temperatura	Tempo
1	Ecoácido (Antares) (Ácido)	10g de carvão + 200mL de Ecoácido diluído (25% v/v), aquecimento sob agitação até vaporização total.	Cadinho fechado em Mufla	800°C	2h
2	Água da descarga de fundo da caldeira (Básico)	10g de carvão + 200mL de resíduo, aquecimento sob agitação até vaporização	Cadinho fechado em Mufla	800°C	2h

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a síntese do CAs, seguiu-se a etapa de mistura (Carvão+ Ativadores), e então seguiu para etapa de impregnação do agente ativador nos poros do biocarvão, sob aquecimento, e com agitação constante até completa evaporação do efluente. Em seguida, foi realizada a modificação da superfície do biocarvão, realizando tratamento térmico em mufla, com taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ até 800°C, mantendo-os nesta condição por 2 horas.

Decorrido o tempo de aquecimento, o produto resultante foi arrefecido até temperatura ambiente, e após resfriamento, realizou-se a pesagem e armazenamento em recipiente fechado, com identificação previa para cada agente ativadores, segundo Antero *et al.* (2019), Fang *et al.* (2015), Oliveira *et al.* (2018) e Borges *et al.* (2016).

Segundo Oliveira *et al.* (2018), um dos problemas na utilização de agentes químicos para ativação do carvão são os custos com a aquisição, neste sentido, o presente estudo utilizou resíduos industriais com características próximas aos agentes comerciais, buscando assim, reduzir os custos com a síntese do carvão

ativado. Logo, realizou-se a ativação química com dois agentes ativadores distintos, sendo um dos resíduos ácido (Ecoácido Antares), e o resíduo básico (Água de descarga de fundo de caldeira).

4.5 EFEITO NO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE PARACETAMOL UTILIZANDO OS CARVÕES ATIVADOS

Realizou-se testes para estudo do efeito do pH na adsorção, utilizando solução de paracetamol, em que primeiramente, lavou-se os carvões com água destilada por 30 minutos, 2 vezes.

Foi preparado 2 litros de solução de paracetamol 600mg.L^{-1} , e em seguida em 7 frascos, adicionou-se 75mL de solução de paracetamol em cada, e ajustou-se o pH conforme Tabela 10, usando solução de HCl 1mol/L ou NaOH 1mol/L.

Tabela 10 - Ajuste de pH conforme recipiente

Frasco	1	2	3	4	5	6	7
pH	2	3	5	7	9	10	11

Fonte: Elaborada pelo autor

Separou-se 21 frascos para o agitador orbital (incubadora), e 25mg do carvão em 25mL das soluções preparadas no item 2 foram adicionadas a cada frasco, ou seja, em triplicada, sob agitação (200 rpm) por 6 horas a 25°C ;

Após adsorção, separou-se o sólido por filtração, e determinou-se a concentração em cada frasco usando o espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda=243nm (Mohd *et al.* 2015).

A quantificação da concentração remanescente de paracetamol foi determinada por regressão linear, obtida pela construção de curva de calibração analítica nas concentrações de: 10mg.L^{-1} ; 15mg.L^{-1} ; 20mg.L^{-1} ; 30mg.L^{-1} ; 40mg.L^{-1} e 50mg.L^{-1} , medidas em espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo lambda 25 (Waltham, Estados Unidos da América), e gerado um gráfico de quantidade adsorvida x pH.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO

4.6.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a avaliação da presença de grupos funcionais, e estruturas orgânicas presentes na superfície dos carvões, utilizou-se a espectroscopia IV, com varredura na região do espectro eletromagnético na faixa de 450 e 4000 cm^{-1} , em aparelho de marca (Spestrum 65 - Perkin Elmer), para as amostras de biocarvão e CA sintetizados, conforme metodologia descrita por Ramos (2009).

4.6.2 Análise colorimétrica nas amostras de biocarvão e carvão ativado

As análises colorimétricas, foram realizadas em todas as amostras de biocarvão e carvão ativado, em espectrofotômetro de remissão (Delta Vista, 17, Brasil), utilizando ângulo de observação de 10° e iluminante padrão D_{65} (luz diurna).

As medidas de cor, baseiam-se no sistema CIE L^* , a^* , b^* , em que a luminosidade (L^*) apresenta escala de 0 (preto) a 100 (branco), que corresponde ao eixo z; o parâmetro a^* corresponde ao posicionamento da cor no eixo x que representa as variações de cor dentro da escala vermelho-verde; e, por fim, o parâmetro b^* corresponde ao posicionamento da cor no eixo y que representa as variações de cor dentro da escala amarelo-azul segundo Borges *et al.* (2002).

4.7 MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE ZEÓLITA

Para o desenvolvimento da fabricação de zeólita, utilizou-se o resíduo sólido retido na caixa de sólidos, como material precursor para síntese de zeólita. Na Figura 9, é mostrado o ponto de coleta na indústria.



Figura 9 - Ponto de Coleta da Torta

Fonte : Elaborada pelo autor

4.8 COLETA DA AMOSTRA, REAGENTE E EQUIPAMENTOS

Para a realização do estudo, utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH), fabricante Dinamarca, e o aluminato de sódio (NaAlO_2) comercial, fabricante ARATROP, bem como o resíduo industrial da fecularia como fonte de silício.

Os equipamentos utilizados foram: mufla (modelo: CE-800/S, marca CIENLAB) com taxa de aquecimento na faixa de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, reatores de 100mL da máquina de canecas (KIMAK AT1-SW) e estufa (fabricante Novatecnica, modelo NT1516).

Para as caracterizações utilizou-se de espectrômetro de absorção atômica (ICE 3000 SERIES), disponível na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Apucarana, Difratorômetro de raio-X (D2 PHASER), realizado pelo laboratório multiusuário, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, e

espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier (IR PRESTIGE-21) realizado na Universidade Estadual de Londrina.

Para a realização dos procedimentos seguiu-se as metodologias estabelecidas de Rodrigues e Santana (2008) apud Novozamsky *et al.* (1984), Moreira (2013) e Nascimento (2014).

4.9 PREPARO, E CALCINAÇÃO DA AMOSTRA

Inicialmente foi realizada a separação do material utilizando diferença de densidade, deixando em repouso por 1h, para verificar a possibilidade de amenizar os custos com filtração forçada, e calcinação.

Após o resíduo seco, pulverizou-se a amostra, e por meio de análise termogravimétrica, determinou-se a calcinação a 400°C, por 4 horas.

Preparou-se recipientes de porcelana contendo, e o resíduo triturado foi calcinado, utilizando mufla (modelo: CE-800/S, marca CIENLAB), com taxa de aquecimento de 50°C/min até a temperatura e tempo determinado.

4.10 EXTRAÇÃO DE SILÍCIO NA AMOSTRA, APÓS CALCINAÇÃO

Para realizar a extração de silício, preparou-se 1000mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2mol/L.

Em um reator de aço inox, foi colocado o produto calcinado, e transferido 40mL da solução de NaOH previamente preparada para misturar no reator, sendo os experimentos realizados em duplicata.

No experimento variaram-se, os parâmetros de temperatura, concentração do resíduo calcinado e tempo de extração. Os valores utilizados nos experimentos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - variáveis no processo de extração do silício

Experimentos	Tempo (h)	Concentração sólido líquido (g/ 40mL)	Temperatura (°C)
1	4	0,5	150
2	12	0,5	150
3	4	3,0	150
4	12	3,0	150
5	4	0,5	200
6	12	0,5	200
7	4	3,0	200
8	12	3,0	200
9	4	0,5	150
10	12	0,5	150
11	4	3,0	150
12	12	3,0	150
13	4	0,5	200
14	12	0,5	200
15	4	3,0	200
16	12	3,0	200

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Após o processo de extração, filtrou-se em o conteúdo do reator, e as soluções foram armazenadas na geladeira.

Para a análise da determinação das concentrações de silício, as soluções foram diluídas na proporção de 1:100 utilizando-se micropipeta, e em seguida foram analisadas no equipamento de absorção atômica, e assim determinando a concentração em duplicata.

A melhor condição de extração de silício está descrito na Tabela 12, em que apresenta os resultados obtidos após absorção atômica.

Tabela 12 - Resultado da concentração de silício nas soluções após extração

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração de resíduo calcinado (g/40ml)	Tempo (horas)	Concentração 1 de Si (ppm)	Concentração 2 de Si (ppm)
1 e 9	150	0,5	4	21,67	25,12
2 e 10	150	0,5	12	38,58	21,2
3 e 11	150	3,0	4	15,06	30,54
4 e 12	150	3,0	12	369,48	361,02
5 e 13	200	0,5	4	49,13	53,20
6 e 14	200	0,5	12	57,75	44,68
7 e 15	200	3,0	4	151,06	4,1,58
8 e 16	200	3,0	12	408,26	375,70

Fonte: Elaborada pelo autor

4.11 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SILÍCIO

Para verificar as melhores condições de extração em relação à temperatura, tempo, concentração do resíduo calcinado, realizou-se um planejamento fatorial 2^3 , composto de 8 procedimentos, em duplicata. A Tabela 13 apresenta as variáveis, bem como, os níveis para o processo de extração.

Tabela 13 - Níveis e variáveis estudados no planejamento experimental 2^3

Níveis	Concentração (g/40mL)	Temperatura	Tempo
-	0,5	150 °C	4h
+	3	200 °C	12h

Fonte: Elaborada pelo Autor.

4.12 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS COM RESÍDUO DE FECULARIA

Para síntese das zeólitas, utilizou-se o resíduo de fecularia, e o aluminato de sódio NaAlO_2 comercial com massa molar de $81,97\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, e conforme resultados obtidos na absorção atômica, buscando a relação 1:1 entre alumínio e silício.

Na síntese, 33mL da solução de extração de silício, foram diluídos em 66mL de água destilada, e aos 99mL de solução, adicionou-se 0,04369 mols de aluminato de sódio. Em seguida agitou-se as soluções, durante o período de 2h, e ao término a solução foi distribuída em 4 reatores.

Os reatores foram levados à estufa a temperatura de 60°C , e retirados após o período de 8h, 24h, 48h e 72h. Após cada intervalo de tempo, retirou-se seu conteúdo e filtrou-se.

Enquanto o conteúdo de síntese era filtrado, realizou-se lavagem com água destilada, ao término do processo, realizou-se a secagem em estufa à 60°C , durante 24h.

4.13 CARVÃO ATIVADO

4.13.1 Planejamento experimental 2^3 para síntese do biocarvão

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado com intuito de aferir a influência das variáveis de temperatura, casca e remoção do corante azul de metileno. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos em duplicata, após processo de adsorção.

Tabela 14 - Matriz do planejamento experimental fatorial 2³, com fatores e níveis estudados na produção de carvão, e suas respectivas respostas.

Fatores		-	+
A	Temperatura	150°C	200°C
B	Massa de Casca	3g	12g
C	Tempo	12h	72h

Ensaio	A	B	C	Média (%)	Desvio Padrão
1	-	-	-	53,73	0,90
2	+	-	-	73,94	0,56
3	-	+	-	54,72	14,22
4	+	+	-	76,07	0,30
5	-	-	+	61,98	1,93
6	+	-	+	82,86	0,85
7	-	+	+	65,61	5,13
8	+	+	+	90,41	7,99

* (-1) e (+1) são os Níveis de variação dos fatores.

* 1=Temperatura (°C); 2=Casca de mandioca(g) e 3=Tempo (horas)

* % de Remoção do corante azul de metileno no sobrenadante (mg.L⁻¹) em.

Nesse planejamento para síntese do biocarvão, permitiu-se estimar 3 efeitos principais, 3 efeitos de interações de segunda ordem, e 1 efeito de interação de terceira ordem, entre as variáveis A que corresponde a Temperatura em °C, B que corresponde a Casca de mandioca em gramas, e C ao Tempo em horas, com suas respectivas indicações de alto e baixo.

A resposta do planejamento a ser considerada, é a média da porcentagem de remoção de azul de metileno, obtida após processo adsorção em 24h a 25°C para cada uma das 8 amostras sintetizadas.

4.13.1.1 Cálculo dos efeitos das variáveis principais, interações e cálculo do coeficiente de contraste

A partir da matriz de planejamento formaram-se os coeficientes de contraste, em que se têm os efeitos principais sendo A, B e C; a interação de segunda ordem

AB, AC e BC, e a interação de terceira ordem sendo ABC, obtidos por meio do *software* Design-Expert 7.0, conforme ilustrado na Tabela 15.

Tabela 15 - Coeficientes de contraste para o fatorial 2³, com a remoção média dos ensaios

Termos	Efeito	Soma dos Quadrados	% Contribuição
A - Temperatura	21,811	475,731	78,2
B – Casca	3,579	12,807	2,1
C - Tempo	10,599	112,334	18,5
Interação AB	1,266	1,603	0,3
Interação AC	1,031	1,063	0,2
Interação BC	2,014	4,055	0,7
Interação ABC	0,696	0,485	0,1

Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados apresentados na Tabela 15 descrevem o efeito que cada variável exerce, bem como o das interações ao realizar-se o cálculo para coeficiente de contraste. Neste sentido, percebe-se que a variável Temperatura apresenta maior efeito, ou seja, é o mais significativo para o nível de confiança, e a sua interação com outras variáveis permanecem constante. O tempo apresenta segunda maior relevância entre as variáveis, mas a variável casca embora tenha apresentado 3,579 de efeito, sua relevância é baixa em relação a temperatura e tempo, e a interação BC apresenta um pequeno valor de efeito, bem como, as interações consideraram-se irrelevantes.

A validação dos fatores significativos em relação ao processo remoção de azull de metileno, se dá pela análise da Figura 10, em que apresenta o gráfico de probabilidade normal, sendo possível verificar que os fatores mais distantes da reta são os que apresentam maior significância no processo, enquanto valores mais próximos ou sobre a reta são pouco significativos.

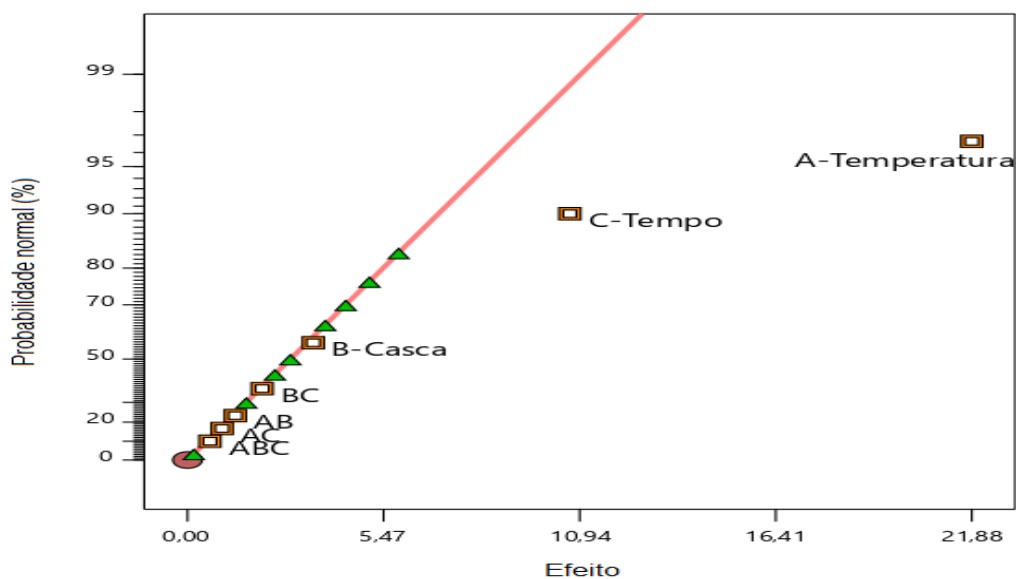


Figura 10 - Coeficientes de contraste para o fatorial 2^3 , com a remoção média dos ensaios
Fonte: Elaborada pelo Autor

A Tabela 16, apresenta a verificação da diferença significativa entre os níveis dos fatores pela análise da variância (ANOVA) obtida por meio do software Design-Expert 7.0.

Tabela 16 - Verificação entre níveis dos fatores da variância (ANOVA)

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor F	Valor- p Nível de significância
Modelo	2.448,53	7	349,79	4,82	0,0209
A – Temperatura	1.914,50	1	1914,50	26,38	0,0009
B – Casca	49,28	1	49,28	0,6789	0,4338
C – Tempo	454,97	1	454,97	6,27	0,0367
AB	7,13	1	7,13	0,0982	0,7620
AC	3,72	1	3,72	0,0513	0,8265
BC	17,35	1	17,35	0,2390	0,6381
ABC	1,58	1	1,58		
Erro puro	580,67	8	72,58		
Total	3.029,20	15			

Fonte: Elaborada pelo Autor

O valor do modelo F de 4,82 implica que o modelo é significativo, já para valores P inferiores a 0,0500 indicam que os termos do modelo são significativos, e nesse caso, A, C são termos significativos do modelo.

Ao analisar a Figura 11, interação entre as variáveis: Temperatura, Casca, Tempo, e a resposta remoção de azul de metileno, observou-se que os níveis altos de temperatura e tempo, são os mais expressivos que os níveis baixos, a para remoção de corante.

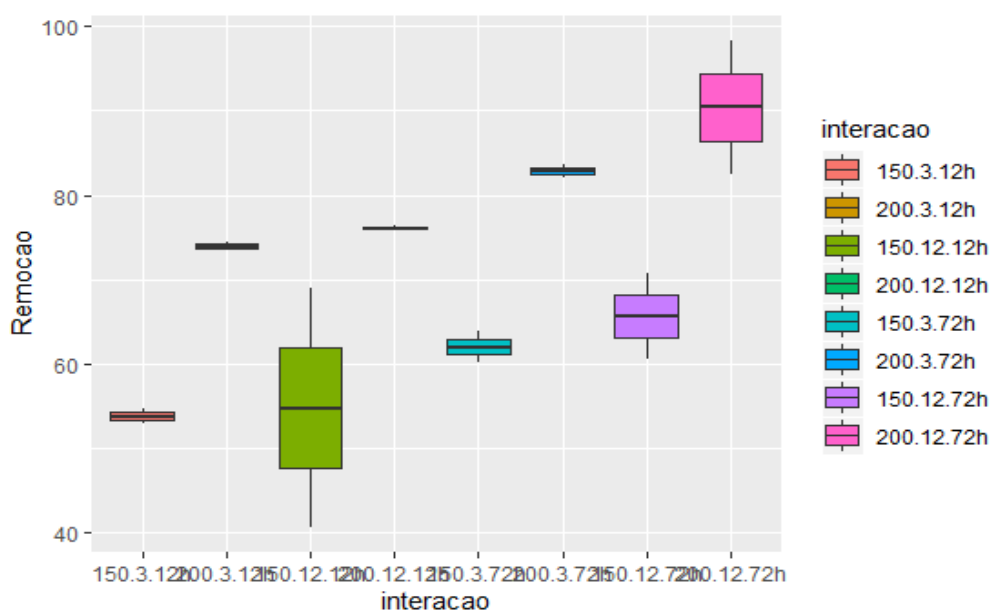


Figura 11 - Interação entre Temperatura x Tempo para remoção de Azul de metileno
 Fonte: Elaborada pelo autor

Embora os ensaios 8, e 6 apresentem os maiores percentuais de remoção, conforme indicado na Tabela 16, da matriz do planejamento 2^3 , optou-se em sintetizar a amostra para o ensaio 4, e seguir no processo de ativação.

A escolha, leva em consideração que a resposta remoção para o ensaio 4, apresentou desvio padrão de 0,30, bem menor entre os maiores valores médios de remoção de corante, que foi de 0,85 para o ensaio 6, e 7,99 para o ensaio 8.

O ensaio 4 e apresentou remoção de 76%, o ensaio 6 apresentou 82% de remoção, e o ensaio 8 apresentou 90% de remoção de corante, portanto não há diferença relativamente grande entre os valores médios. Assim, optou-se pela amostra do ensaio 4, pois o tempo de reação ocorreu em 12h, já para as amostras 6 e 8, o tempo de carbonização foi de 72h, o que implica em maior tempo de reação e consumo energético (PEREIRA FILHO, 2018).

4.13.2 Síntese das amostras de Carvão Ativado com resíduo ácido e básico

A Figura 12 apresenta a amostra de Carvão Ativado com resíduo básico, a partir da amostra de biocarvão.



Figura 12 - Carvão Ativado, com agente ativador básico
Fonte: Elabora pelo autor

A Figura 13 apresenta a amostra de Carvão Ativado com resíduo ácido, a partir da amostra de biocarvão.



Figura 13 - Carvão Ativado, com agente ativador ácido
Fonte: Elabora pelo autor

4.13.2.1 Teste de luminosidade nas amostras de Carvões Ativados

Os valores de luminosidade indicam quanto menor o L* (Luminosidade), mais preta será considerada a amostra, e quanto maior o valor de L*, mais branca será a amostra (PEDROSA, 1989; e STANZIOLA, 1979).

Esse teste reforça que ao considerar os menos valores de luminosidade L* para cada amostra, há um indício de maior formação carbonácea, que se intensificou após processo de ativação, em que os carvões ácido apresentam valor de L* igual a 14,56, e o carvão ativado básico L* igual a 16,07, conforme observado nas Tabela 17.

Tabela 17 - Teste de luminosidade (L*) para cada ensaio

Ensaio	Média	Desvio padrão
1	19,10	2,913
2	17,92	1,269
3	21,97	0,506
4	17,42	0,090
5	20,04	0,253
6	15,93	0,037
7	19,33	0,580
8	16,29	0,087
CA ácido	14,56	0,073
CA básico	16,07	0,422

Fonte: Elaborada pelo autor

Os carvões sintetizados em nível alto, conforme planejamento experimental 2³, apresentaram menores valores de L*, sendo L*=16,29 para o ensaio 8, L*=15,93 para o ensaio 6, L*=17,42 para o ensaio 4, e L*=17,92 para o ensaio 2.

Ao analisar esses valores, e compará-los com os valores apresentados em nível baixo, a temperatura de 200°C foi significativa para o rendimento na síntese de material carbonáceo (ANTERO *et al.*, 2019; e BORGES *et al.*, 2016).

4.13.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

4.13.3.1 Espectros FTIR para carbonização hidrotérmica a 150°C e 200°C para biocarvão

Nos espectros FTIR das amostras de biocarvão mostrados na Figuras 14 e 15, observa a presença de bandas 3286cm^{-1} que podem ser atribuídos a grupamentos hidroxila O-H em grupos hidroxilo e carbonilo, éteres, compostos aromáticos, ou água, que são evidência da estrutura lignocelulósica das cascas de mandioca. Verificou-se ainda a presença de bandas na faixa de 2912 e 2845cm^{-1} nas amostras obtidas em ambos os espectros a 150°C , e 200°C , em 12h e 72h, em que os quais podem ser associados a vibrações de estiramento C-H de grupos funcionais simples CH_2 e CH_3 (VARGAS, 2010).

A banda de intensidade nas amostras em 1600cm^{-1} , em ambos os espectros pode ser associado a estiramento de ligações C=O de cetonas acíclicas, nas quais as vibrações ocorrem, principalmente, a partir de ésteres, ácidos carboxílicos ou aldeídos de celulose e lignina segundo. Entretanto, nos espectros de 200°C a intensidade é maior, devido ao aumento da temperatura (ANTERO, 2019).

As bandas bem evidentes nas amostras para ambos os espectros na região de 1000cm^{-1} , indica vibrações de estiramento C-O de álcoois, fenóis, éteres, ou ésteres presentes em celulose, hemicelulose e lignina, para os espectros em 150°C , entretanto, o aumento da temperatura, maior tempo de carbonização pode ter influenciado na volatilização, indicando bandas menos intensas (CORRALES *et al.*, 2012).

Assim, constata-se que não houve alterações significativas na estrutura da amostra em ambos os espectros, mesmo variando a quantidade de casca, bem como, o tempo de 12hrs para 72hrs, mas mantendo-se constante a temperatura, as bandas para esses grupos funcionais indicam estar presentes.

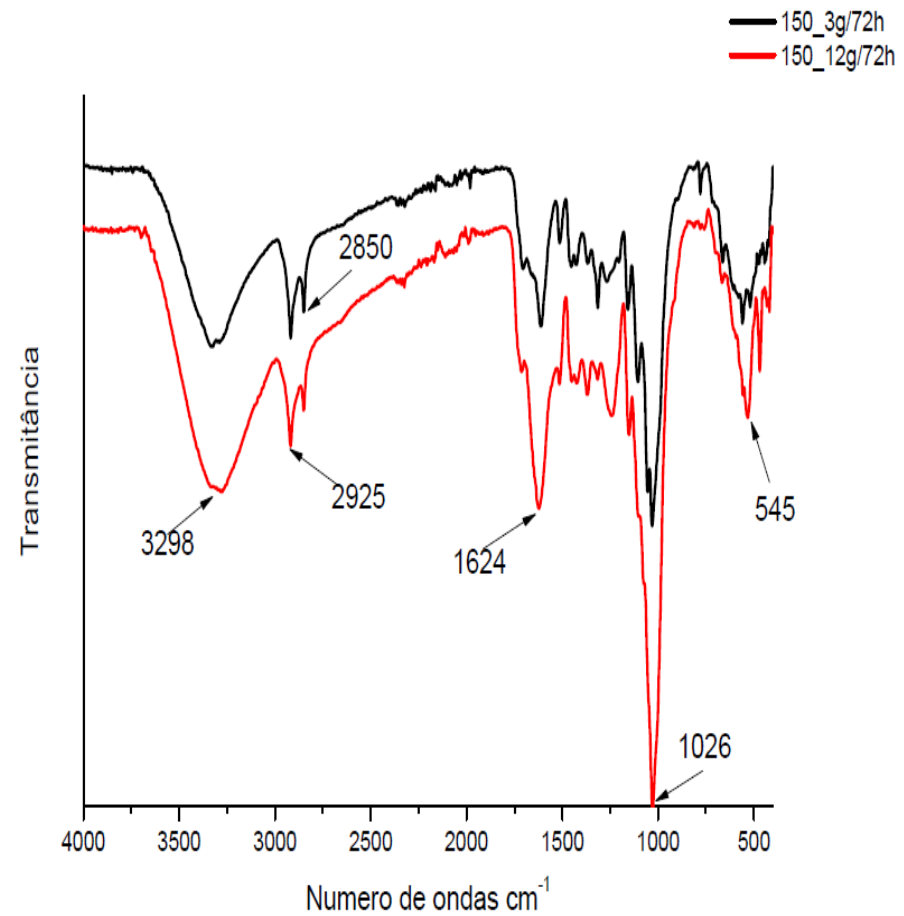
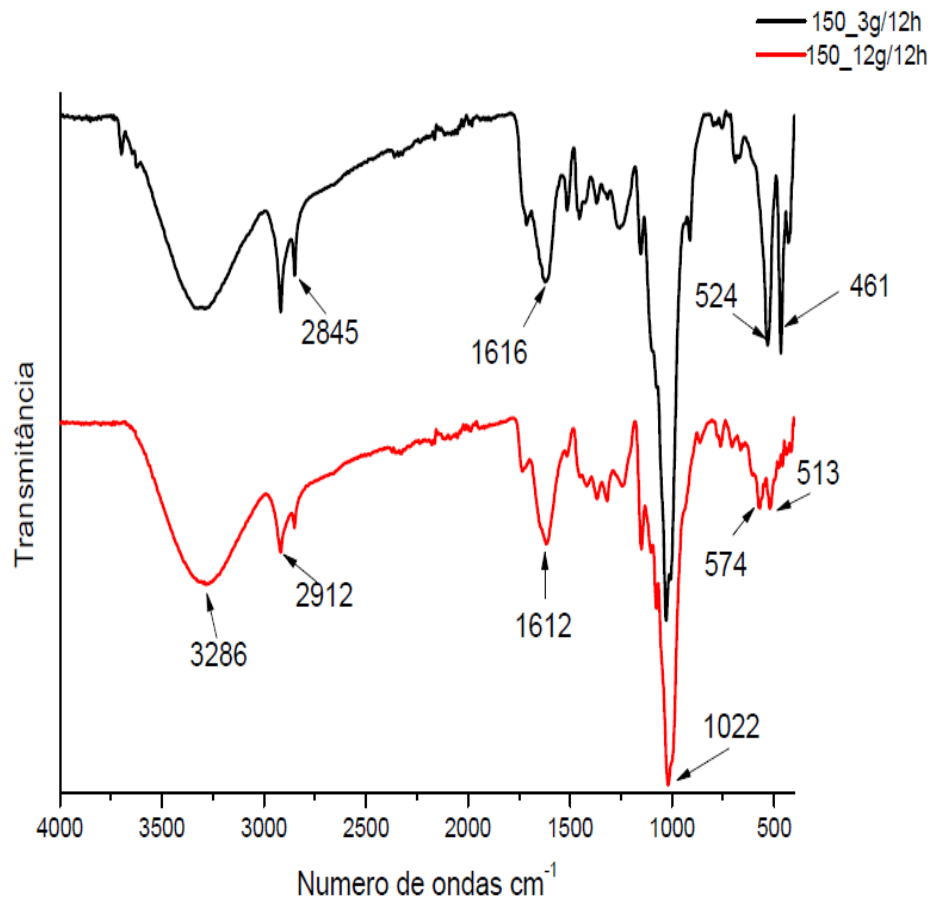


Figura 14 - Espectros FTIR dos biocarvões, obtido a 150°C com 3g/12h e 72h, a 150°C com 12g/12h e 72h
 Fonte: Elaborada pelo autor

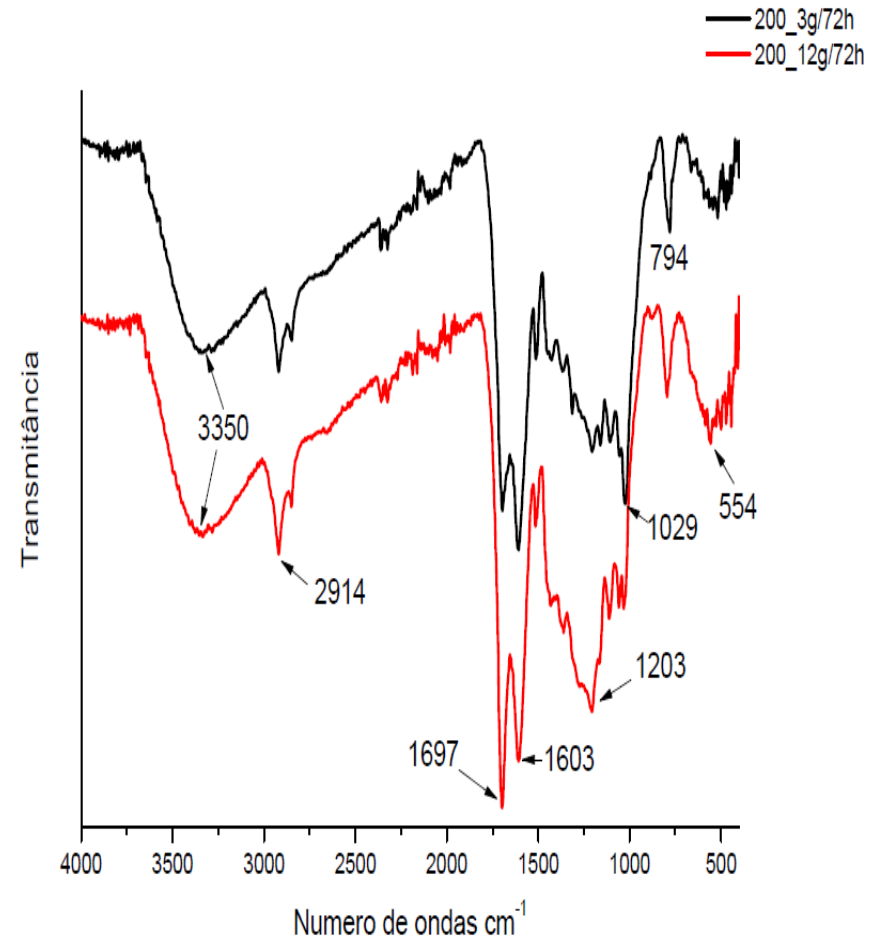
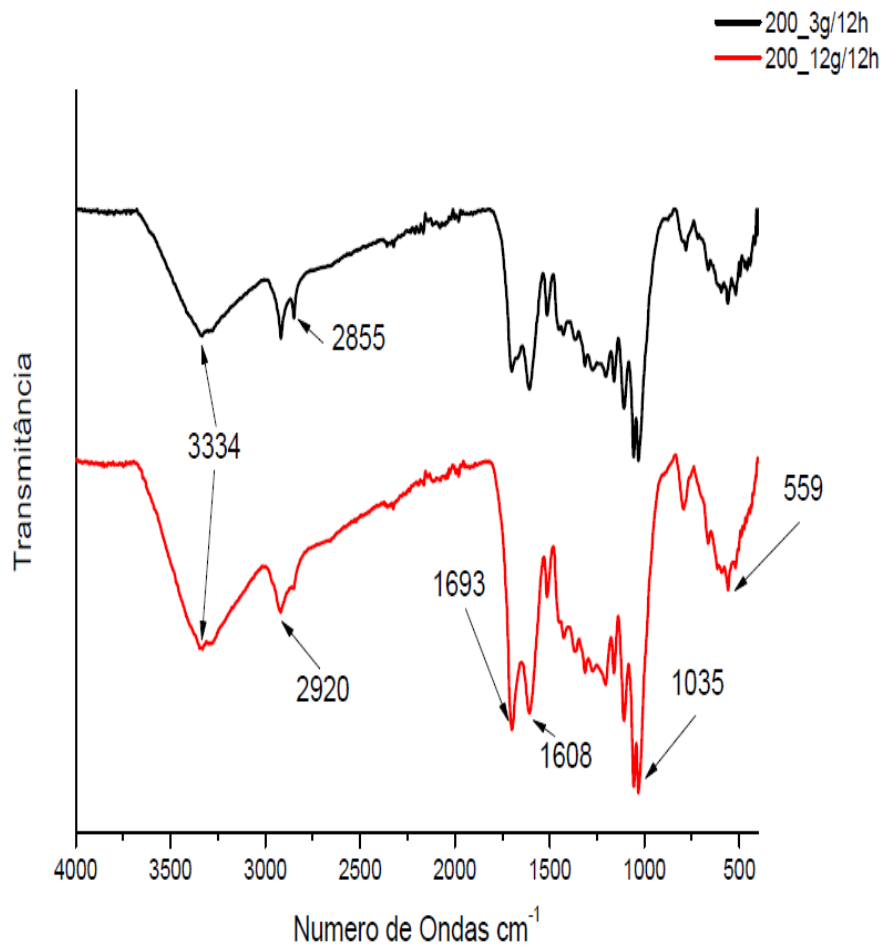


Figura 15 -Espectros FTIR dos biocarvões, obtido a 200°C com 3g/12h e 72h, a 200°C com 12g/12h e 72h

Fonte: Elaborada pelo autor

4.13.3.2 Espectros FTIR para carbonização hidrotérmica a 150°C e 200°C para Carvão Ativado

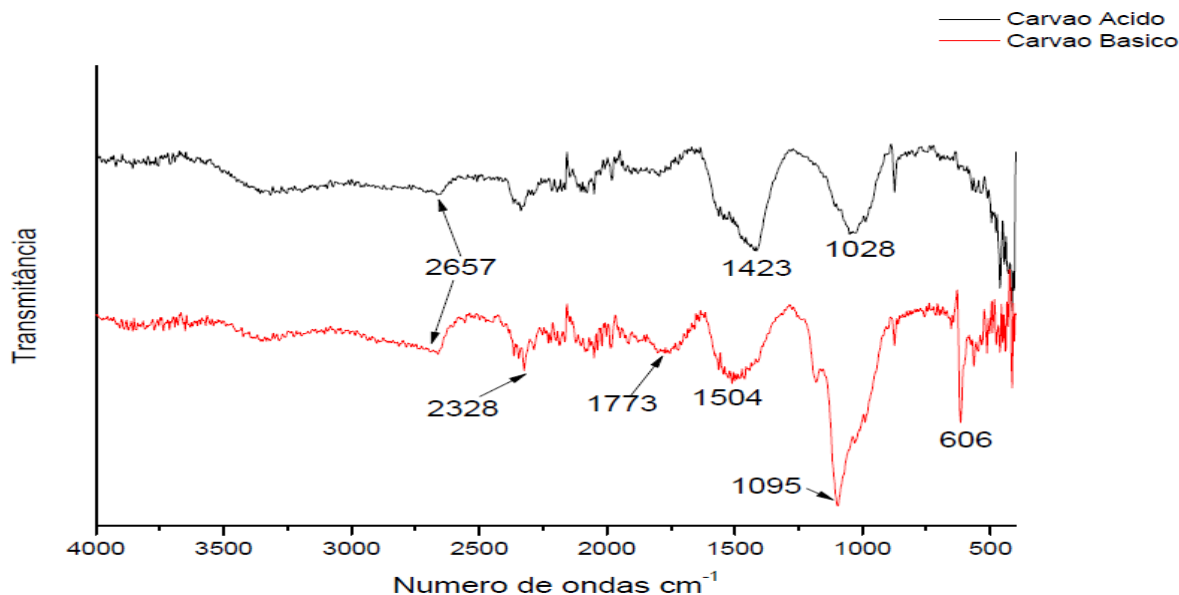


Figura 16 - Espectros FTIR dos Carvões Ativados em diferentes condições reacionais 2h a 800°C, para resíduo ácido, e resíduo básico
Fonte: Elaborado pelo autor

No espectro FTIR das amostras mostrado na Figura 16, nota-se a presença de bandas na faixa entre 2000-1500cm⁻¹, a essa região associa-se às vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas, e os picos de fraca intensidade em 1702cm⁻¹ pode ser associado a estiramento de ligações C=O de cetonas acíclicas, já as bandas entre 1500cm⁻¹ e 1110cm⁻¹ são característicos ao estiramento C=C em grupos aromáticos, onde observou-se um aumento do pico com a mudança de agente ativador básico (BIGOLON, 2015).

A diminuição em relação na intensidade das bandas entre 1000-1500cm⁻¹ e bandas características entre 3000 e 3500cm⁻¹, sugerem que os processos de desidratação e descarboxilação ocorreram durante o tratamento térmico, e a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície dos carvões, são importantes para os processos de adsorção em fase aquosa, pois permitir a interação entre os meios e facilitar a adsorção de espécies com polaridades específicas, portanto, o material mostra-se possível de ser desenvolvido, e é vantajoso se comparado aos métodos tradicionais de pirólise, que envolvem altas temperaturas reacionais (GAO *et al.*, 2016).

4.13.4 Ensaios de adsorção com azul de metileno

As concentrações de corante de azul de metileno, após teste de adsorção por 24h em solução de 100ppm, foram determinadas conforme Figura 17.

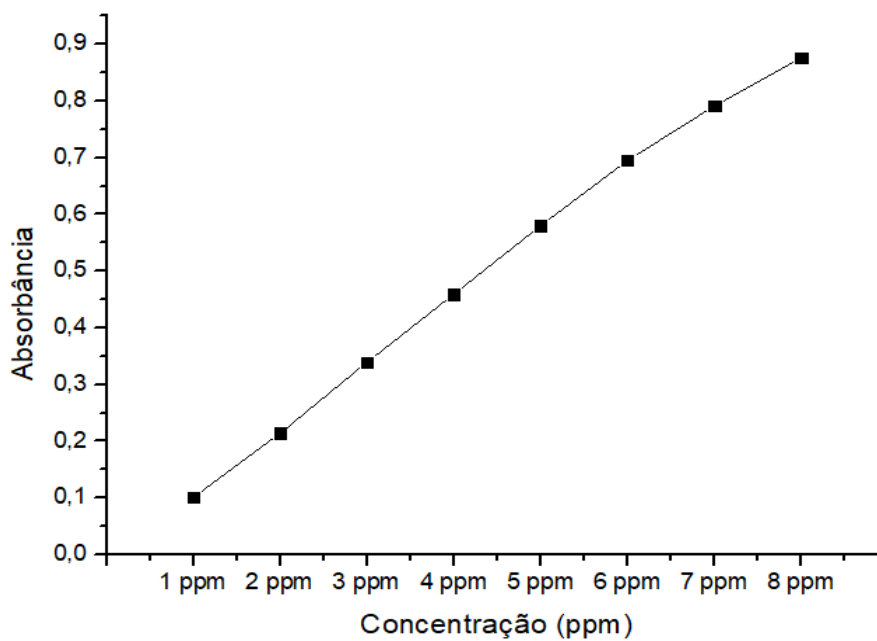


Figura 17 - Adsorção em 24h do Biocarvão e CAs com solução de Azul de Metileno 100mg L⁻¹
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores da concentração de azul de metileno, e os percentuais de remoção estão descritos na tabela 18.

Tabela 18 - Concentração das amostras e seus testes de adsorção por 24h com os CA.

Amostra	Nº da amostra	Concentração de azul de metileno	Remoção %	Desvio Padrão
Biocarvão	1	6,8764 ppm	93,12	2,06
C.A. Ecoácido	2	0,2741 ppm	99,72	0,31
C.A. Caldeira	3	0,0907 ppm	99,90	0,40
C.A. Comercial	4	0,0231 ppm	99,97	0,09

Fonte: Elaborada pelo autor

Nos testes, observa-se que as amostras de carvão ativado ácido e básico, apresentam respectivamente, percentual de remoção de 99,72 e 99,90, valores estes, próximos ao CA comercial, que apresentou 99,97% de remoção do corante azul de metileno.

Para os testes de adsorção com biocarvão a remoção de corante foi de 93,12%, valor abaixo dos percentuais de CAs ativados com os resíduos, e do CA comercial. Entretanto, esse valor de remoção para o biocarvão, indica que no processo de adsorção se deu em virtude da formação de material poroso, devido ao processo de carbonização hidrotérmica, utilizando água (FERREIRA, 2015)

A Figura 18 apresenta as amostras após os testes de adsorção por 24h, que por meio de análise visual, percebe-se a adsorção do corante nos carvões sintetizados, sendo a amostra com azul mais intenso a solução de 100ppm de azul de metileno, a amostra de azul claro indicada pelo número 1 a solução aplicada o biocarvão sem ativação utilizada no teste de adsorção, e tubos de número 2,3,e 4 referentes aos carvões citados na Tabela 18.



Figura 18 - Amostras de solução de azul de metileno + CAs nos testes de adsorção por 24h

Fonte: Elaborada pelo autor

Ao analisar os valores de remoção entre os CAs ativados com resíduos, e o CA comercial, observa-se que a aplicação dos resíduos industriais na ativação é promissora, e pode ser uma alternativa economicamente sustentável para a redução de custo com aquisição ativadores comerciais, sobretudo, alinhada a agregação de valor ao resíduo agroindustrial (REIS et.al, 2015).

4.13.5 Ensaio de adsorção de paracetamol

As concentrações de paracetamol, após teste de adsorção em solução de 600mg.L⁻¹, foi determinada conforme Figura 19.

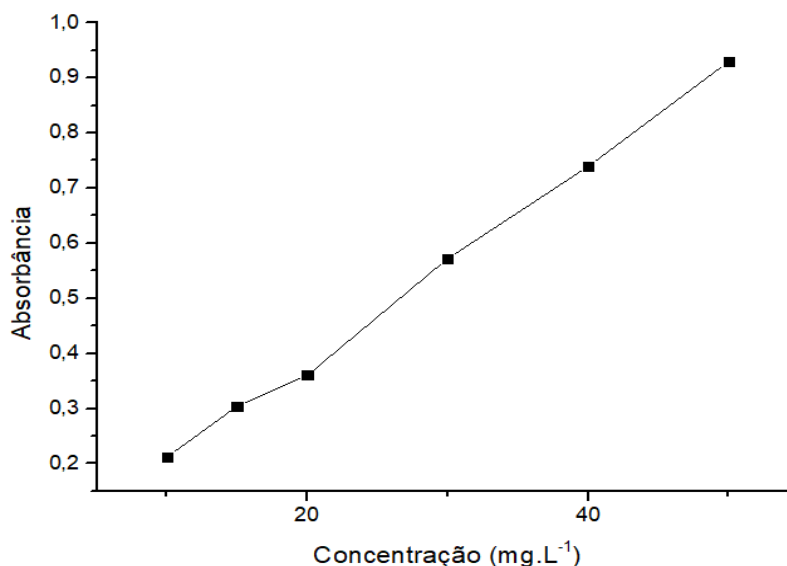


Figura 19 – Adsorção paracetamol em solução de 600mg.L⁻¹
Fonte: Elaborado pelo autor

O percentual de remoção de paracetamol para os diferentes pH, estão conforme indicados na Tabelas 19.

Tabela 19 - Descrição das médias das concentrações de paracetamol em mg. L⁻¹ após adsorção utilizando CAs com resíduo ácido, e básico para cada amostra.

pH	Carvão Ativado (ácido)		Carvão Ativado (básico)	
	Remoção	Desvio padrão	Remoção	Desvio padrão
2	97,64	0,38	97,12	0,03
3	97,44	0,10	96,98	0,10
5	97,64	0,16	96,99	0,13
7	97,54	0,03	97,40	0,08
9	97,61	0,17	96,98	0,06
10	97,24	0,01	97,31	0,13
11	97,07	0,07	97,32	0,18

Fonte: Elaborada pelo autor

O pH do meio influencia a capacidade de adsorção, principalmente quando o adsorvato é ionizável ou apresenta densidade eletrônica distinta. Entretanto, a carga positiva ou negativa do adsorvente é proporcional ao pH da solução, sendo o índice para revelar da superfície, conhecido como ponto de carga zero (pHPCZ).

Para pH inferiores ao pHPCZ, indica-se que a carga superficial é positiva, e a adsorção de ânions é favorecida. Entretanto, para valores de pH superiores ao pHPCZ a carga superficial é negativa, e a adsorção de cátions é favorecida (FERREIRA, 2015).

Neste processo, utilizou-se dois (CAs) distintos, o ativado com resíduo ácido e ativado com resíduo básico.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos, para distintos pH entre 2 e 11, e tempo de residência de 360 minutos, utilizando CA ativado com resíduo ácido.

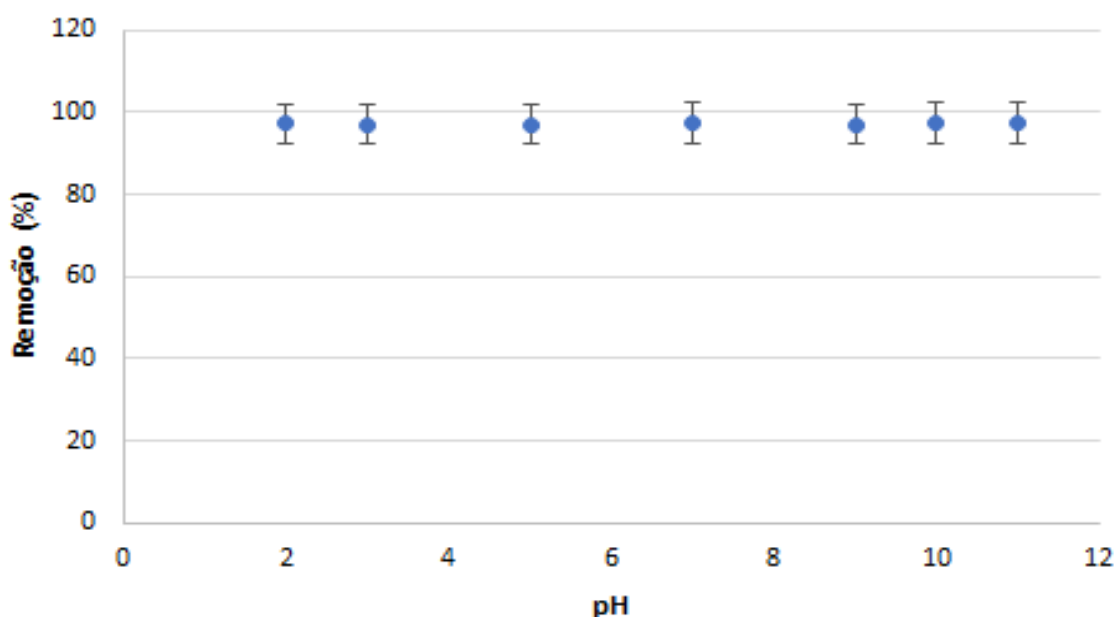


Figura 20 - Variação da remoção (%) de paracetamol para diferentes valores de pH da solução em 360 minutos ($C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$ e $m = 25 \text{ mg}$).
Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos, para distintos pH entre 2 e 11, e tempo de residência de 360 minutos, utilizando CA ativado com resíduo básico.

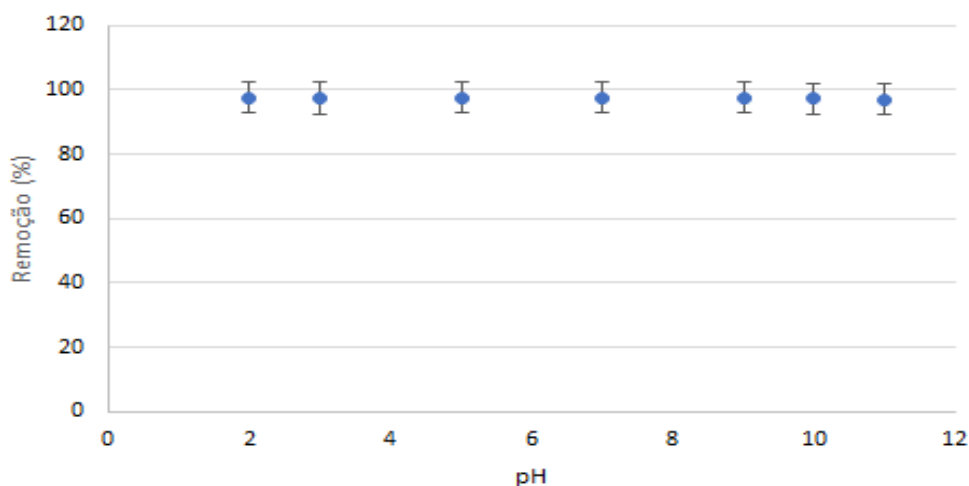


Figura 21 - Variação da remoção (%) de paracetamol para diferentes valores de pH da solução em 360 minutos ($C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$ e $m = 25 \text{ mg}$).
Fonte: Elaborada pelo autor

Entre a faixa de pH avaliada, a remoção foi de 97% para ambos os carvões utilizados, sendo assim, foi possível observar nas Figuras 17 e 18 que não há tendência de remoção do poluente, em nenhum valor específico de pH ácido, pois na maior parte da faixa investigada, verificar concordância de valores próximos a 100% de remoção para a molécula estudada.

De acordo com Dutta *et al.*(2015) o paracetamol apresenta pK_a entre 9,0 e 9,50, e neste pH, pode ocorrer a forma neutra e a forma aniônica em solução aquosa. Embora, na faixa de pH de 2,0 a 10,0, as moléculas apresente-se em sua maioria na forma neutra, acima do pH 10,0 a predominância é da forma aniônica

Esperava-se que as cargas da molécula em solução, bem como sua interação com as cargas da superfície do carvão fossem as forças determinantes para a adsorção (MOHDET *et al.*, 2015).

Entretanto, conforme mostrado a remoção de foi 97% para ambos os CAS, é indicado que os valores específicos de pH não influenciam na utilização carvão com características básicas na faixa investigada, nem no CA com características ácidos. Assim, para os valores próximos a 100% de remoção observa-se predominância da sua forma neutra para a molécula estudada e a não influência do pH no processo.

4.14 ZEÓLITAS

4.14.1 Planejamento Fatorial 2³ para extração de Silício

O planejamento fatorial 2³ foi realizado com intuito de aferir a influência das variáveis de tempo, temperatura e concentração do material calcinado, utilizado no processo de extração de Si. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos em duplicata por meio da absorção atômica.

Tabela 20 -Matriz do planejamento experimental fatorial 2³, com fatores e níveis estudados na extração de Si, e respectiva resposta.

Fatores		-	+
A	Tempo	4h	12h
B	Temperatura	150°C	200°C
C	Concentração (g/40mL)	0,5g	3g

Ensaio	A	B	C	Média	Desvio Padrão
1	-	-	-	23,40	1,73
2	+	-	-	29,89	8,69
3	-	+	-	22,80	7,74
4	+	+	-	365,25	4,23
5	-	-	+	51,17	2,04
6	+	-	+	51,22	6,53
7	-	+	+	276,32	125,26
8	+	+	+	391,98	16,28

* (-1) e (+1) são os Níveis de variação dos fatores.

* A=Tempo(horas); B=Temperatura (°C) e C=Concentração(g/40mL)

* Média da concentração de Si em ppm

Nesse planejamento para extração de Si, permitiu-se estimar 3 efeitos principais, 3 efeitos de interações de segunda ordem, e 1 efeito de interação de terceira ordem, entre as variáveis A que corresponde ao tempo em horas, B que

corresponde a temperatura em graus Celsius, e C a concentração em (g/40mL), com suas respectivas indicações de alto e baixo.

A resposta do planejamento a ser considerada é a média da concentração em ppm, de extração de Silício, obtida após processo de extração para cada uma das 8 amostras sintetizadas.

4.14.1.1 Cálculo dos efeitos das variáveis principais, interações e cálculo do coeficiente de contraste

A partir da matriz de planejamento formaram-se os coeficientes de contraste, em que se têm os efeitos principais sendo A, B e C; a interação de segunda ordem AB, AC e BC, obtidos por meio do *software* Design-Expert 7.0, conforme ilustrado na Tabela 21.

Tabela 21 - Coeficientes de contraste para o fatorial 2³, percentual de contribuição das variáveis do processo

Termos	Efeito	Soma dos Quadrados	% Contribuição
A - Temperatura	8.233,6	2,71*10 ⁸	6,67
B - Tempo	11.616,4	5,39*10 ⁸	13,28
C - Concentração	22.517,1	2,02*10 ⁹	49,91
Interação AB	-5.830,8	1,35*10 ⁸	3,34
Interação AC	5.778,8	1,33*10 ⁸	3,28
Interação BC	11.289,1	5,09*10 ⁸	12,57

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Após análise dos dados apresentados na matriz indicados na Tabela 20, a concentração de material calcinado apresenta a maior contribuição no processo de extração de Si, sendo o tempo a segunda variável de maior efeito. Além disso o valor positivo no efeito implica que o aumento da respectiva variável irá expressar um aumento no potencial de extração de Si, enquanto os valores negativos apresentados pelas interações implicam que o fator é inversamente proporcional a variável resposta, sendo o único valor negativo encontrado a interação AB, conforme mostrado na Tabela 21.

A validação dos fatores significativos em relação ao processo de extração de Si, se dá pela análise da Figura 22, que apresenta o gráfico de probabilidade normal, em é possível verificar que os fatores mais distantes da reta são os que apresentam maior significância no processo, enquanto valores mais próximos ou sobre a reta são pouco significativos.

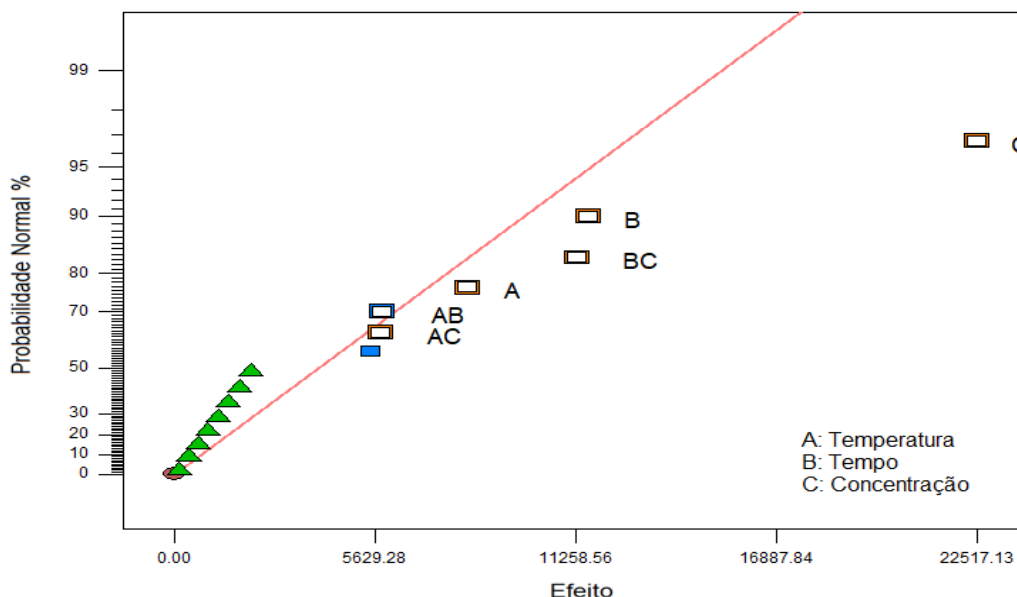


Figura 22 - Probabilidade normal dos efeitos em relação a concentração de Si obtida na extração
Fonte: Elaborada pelo Autor.

A Tabela 22, apresenta a verificação da diferença significativa entre os níveis dos fatores pela análise da variância (ANOVA) obtida por meio do software Design-Expert 7.0

Tabela 22–Verificação entre níveis dos fatores da variância (ANOVA)

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor F	Valor- p Nível de significância
Modelo	3,618*10 ⁹	6	6,031*10 ⁸	12,21	0,0007
A – Temperatura	2,712*10 ⁸	1	2.712*10 ⁸	5,49	0,0438
B – Tempo	5,398*10 ⁸	1	5,398*10 ⁸	10,93	0,0091
C – Concentração	2,028*10 ⁹	1	2,028*10 ⁹	41,06	0,0001
AB	1,360*10 ⁸	1	1,360*10 ⁸	2,75	0,1314

AC	1,336*10 ⁸	1	1,336*10 ⁸	2,70	0,1345
BC	5,098*10 ⁸	1	5,098*10 ⁸	10,32	0,0106
Residual	4,445*10 ⁸	9	4,939*10 ⁷		
Falta de ajuste	1,214*10 ⁸	1	1,214*10 ⁸	3,00	0,1212
Erro puro	3,232*10 ⁸	8	4,040*10 ⁷		
Total	4,063*10 ⁹	15			

Fonte: Elaborada pelo Autor

O parâmetro R² representa a variabilidade dos dados, ou seja, o R² apresentado pelo modelo com valor de 0,8906, representando que 89,06% da variação na concentração de Si obtida pode ser explicada com a variação das variáveis do processo, sendo assim um modelo significativo (BARROS NETO, 2010).

O objetivo principal da utilização do Design-Expert, foi a obtenção de um modelo que maximizasse a quantidade de Si extraída no processo, sem que fosse necessário atribuir tempo, temperatura ou quantidade de resíduo calcinado, além do necessário para se atingir as quantidades máximas de Si. O software possibilitou a identificação da melhor condição de extração.

Tabela 23 - Análise ANOVA

Variáveis	Parâmetros atribuídos pelo software	Valor real no processo
Tempo	0,74	10h58min
Temperatura	0,45	186,25°C
Concentração de resíduo	1,00	3,0 g/40mL

Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 23 apresenta os melhores parâmetros a serem utilizados obtidos pelo software, e o quanto eles representam nas variáveis do processo. Assim, os parâmetros atribuídos pelo software, foram avaliados e indicados para valores reais no processo.

4.14.2 Análise do Difratoograma de Raio-X (DRX)

Para efeito de comparação com as zeólitas sintetizadas no presente trabalho, utilizou-se a Figura 23 corresponde as reflexões observadas por meio do DRX para amostra padrão, sintetizada em condições padrões no trabalho de Nascimento *et al.* (2014).

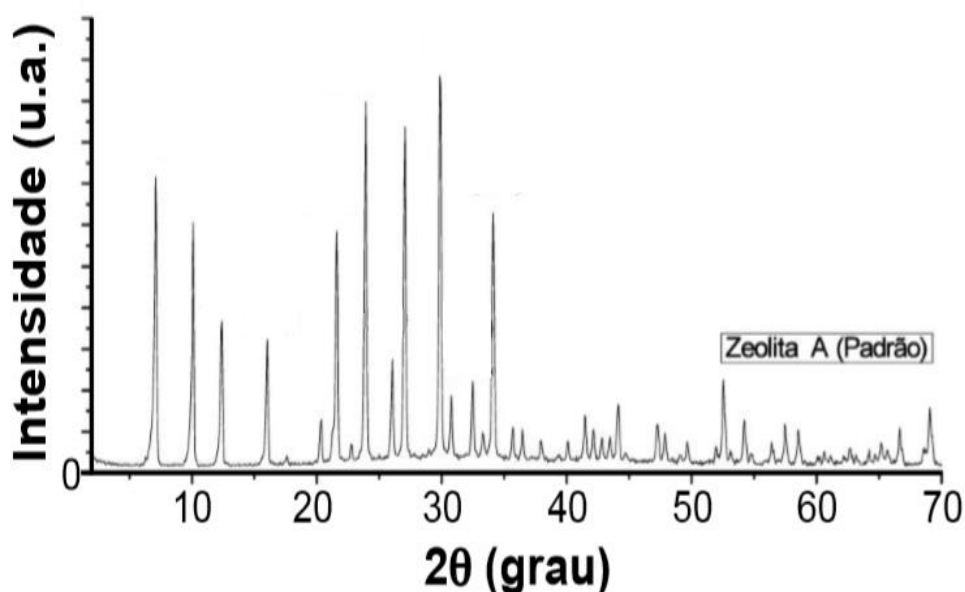


Figura 23 - DRX da zeólita A sintetizada em condições padrão

Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014

A Figura 23 apresenta os gráficos de DRX para as zeólitas sintetizadas a partir do resíduo de fecularia como fonte de Si para diferentes tempos. As posições dos picos obtidos por meio do DRX foram comparadas com as atribuídas pela literatura, almejando analisar a pureza do material sintetizado.

Segundo Guisnet e Ribeiro (2004) quando há uma coincidência dos picos obtidos com os picos apresentados, conforme verificado na literatura, a zeólita desejada foi formada com um bom grau de pureza.

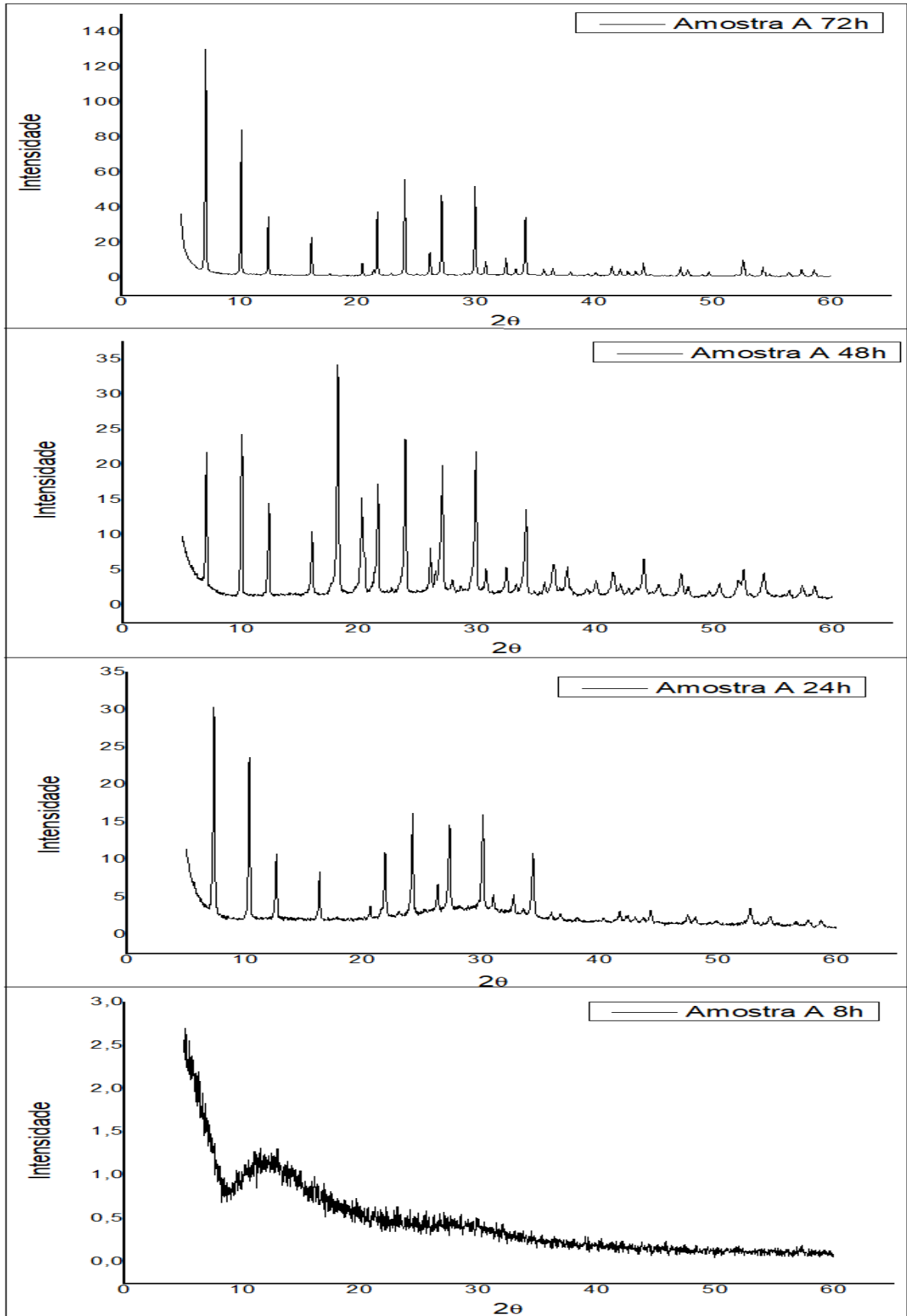


Figura 24 - Zeólitas Sintetizadas com resíduos de fecularia, calcinado para diferentes tempos
Fonte: Elaborada pelo autor

Por meio da Figura 24 é possível observar que para condições de tempo de 8 horas não há picos bem definidos, implicando em uma não detecção de estruturas cristalinas no material. Já para amostra sintetizada em 24h e 48h foi possível averiguar picos finos e bem definidos, indicando alta cristalinidade do material, porém é possível verificar para amostra de 48h, que os picos não são apresentados pelo DRX da zeólita padrão implicando em uma menor pureza do material sintetizado enquanto que para amostra sintetizada em 24h é averiguar intensidades menores que as almejadas para comparação com a amostra padrão.

Para amostra sintetizada durante o período de 72h é possível verificar picos muito semelhantes aos picos apresentados pela amostra padrão, podendo classificar o material como altamente cristalino e puro, uma vez que apresentou os picos semelhantes com os valores de 2θ apresentados pela Figura 49, conforme proposto por Treacy e Higgins (2001).

Contudo, é possível verificar o efeito da temperatura no processo de cristalização do material zeolítico, pois se observa com os difratogramas de raios X, que o aumento da temperatura de síntese, induz a formação de zeólitas A, devido a intensidade dos picos, um certo aumento na cristalinidade.

4.14.3 Análise dos espectros de infravermelhos (FTIR)

A caracterização realizada por FTIR, indica que as vibrações dos tetraedros TO_4 (sendo T = Si ou Al) que as compões são obtidas na faixa de 1300cm^{-1} até 400cm^{-1} (MOREIRA, 2013). A Figura 25, 26, 27 e 28 apresentam o FTIR obtido de todas as amostras sintetizadas para os diferentes intervalos de tempo.

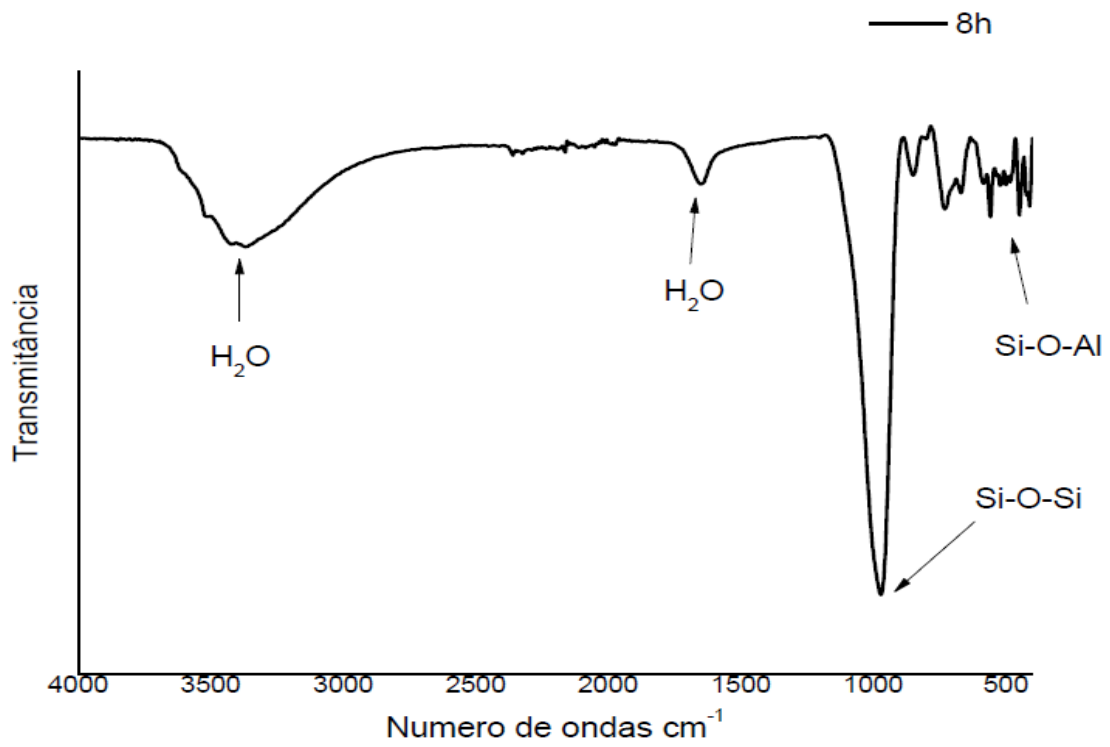


Figura 25 - FTIR para as amostras sintetizadas em 8h
Fonte: Elaborada pelo Autor.

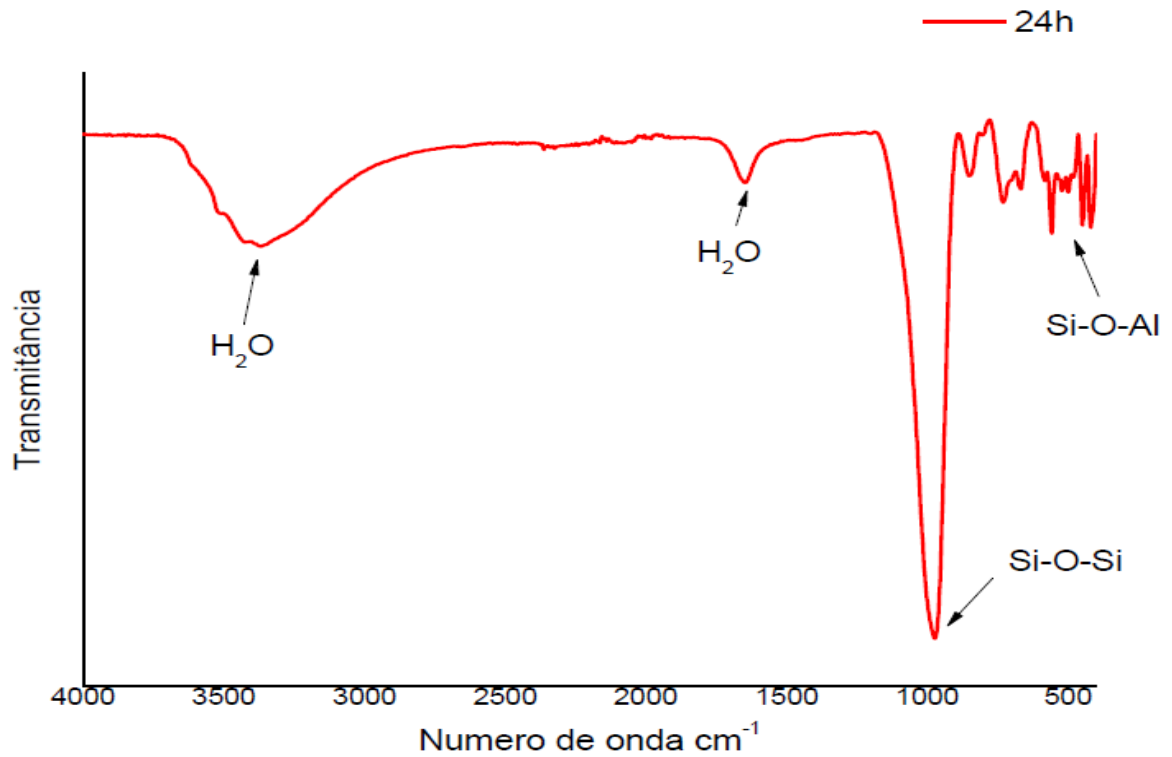


Figura 26 - FTIR para as amostras sintetizadas em 24h
Fonte: Elaborada pelo Autor.

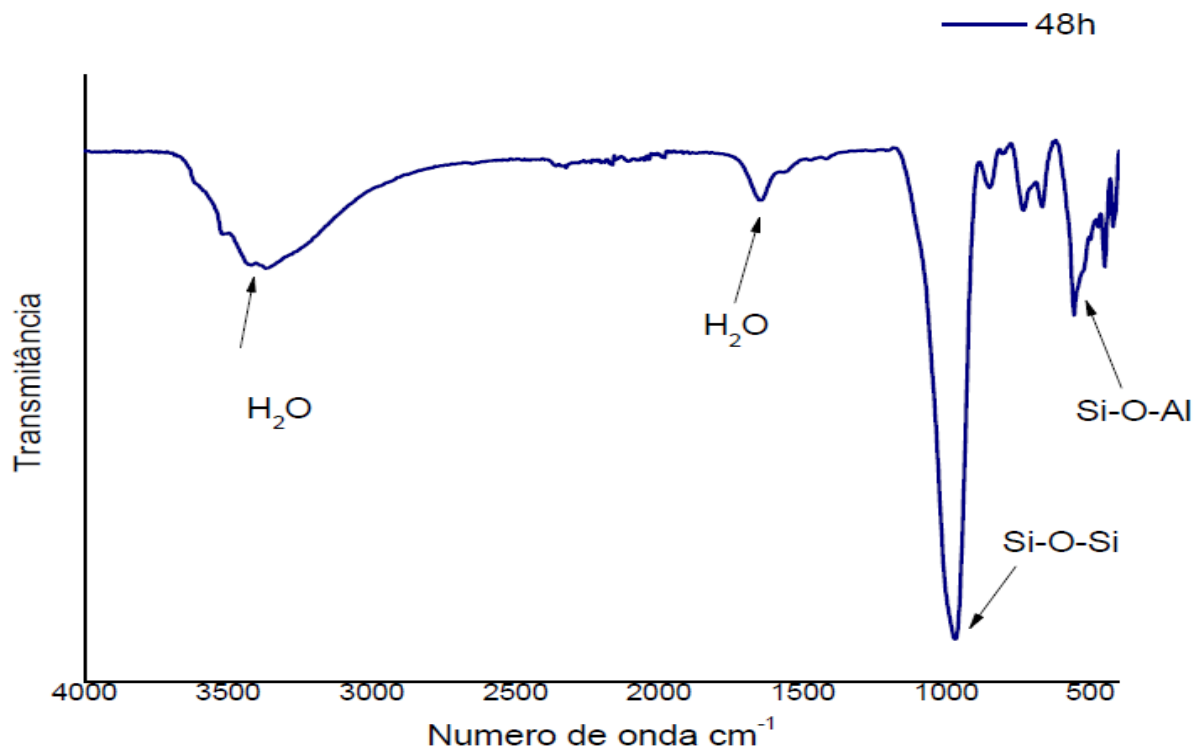


Figura 27 - FTIR para as amostras sintetizadas em 4
 Fonte: Elaborada pelo Autor.

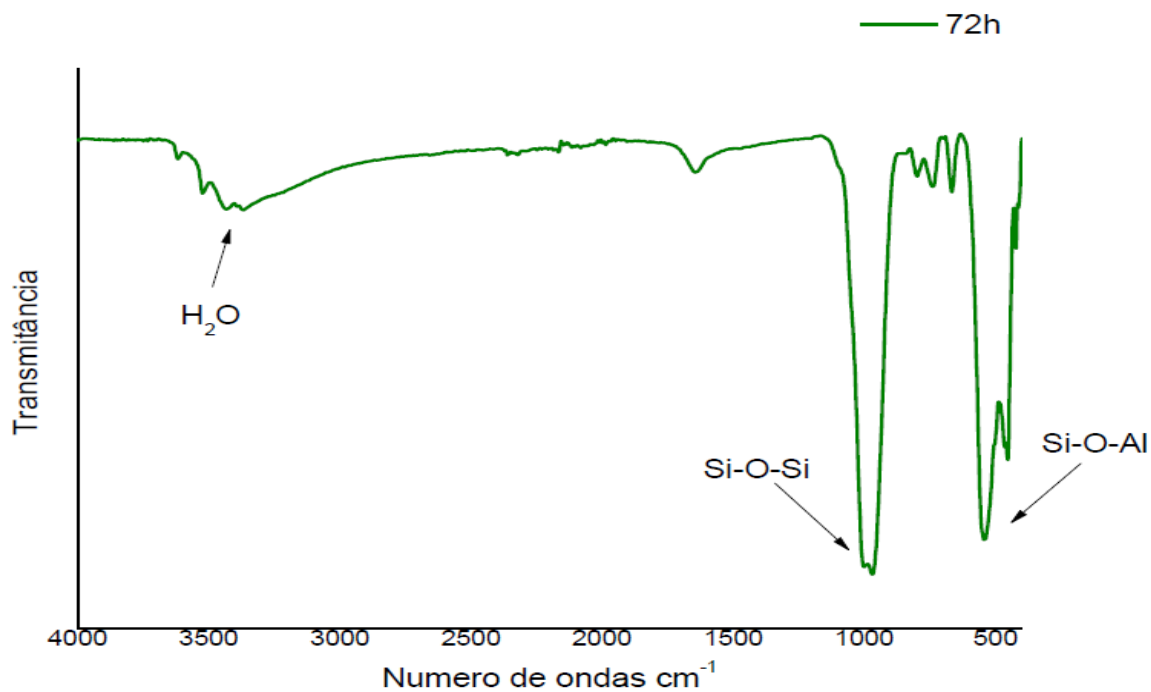


Figura 28 - FTIR para as amostras sintetizadas em 72h
 Fonte: Elaborada pelo Autor.

Conforme apresentado nas Figuras 25, 26, 27 e 28 observa-se determinadas bandas representadas em faixas específicas, sendo as bandas mais interessantes

para determinação da formação da zeólita os comprimentos na região do infravermelho médio de 400cm^{-1} a 1300cm^{-1} , dado que representa as vibrações fundamentais da estrutura (BRECK, 1984 apud BESSA, 2016; e CARDOSO et al, 1995 apud MOREIRA, 2013)

Os sinais referentes a 3281cm^{-1} são referentes a águas zeolíticas, e representam as vibrações derivadas dos grupos hidroxilas assim como a banda estreita representada em 1637cm^{-1} .

As bandas localizadas próximas a 1000cm^{-1} , representam a presença da ligação Si-O-Si, unidade primária da construção do tetraedro TO_4 , sendo está mais acentuada para a síntese com o intervalo de 24 horas, porém as bandas representadas em 538cm^{-1} e 459cm^{-1} indicam a cristalização da zeólita A, uma vez que a banda de 538cm^{-1} , representa as ligações entre Si-O-Al, tais bandas são obtidas de forma mais acentuada na zeólita sintetizada após 72h (MAIA *et al.*, 2007).

5. CONCLUSÃO

A literatura apresenta dados sobre o potencial poluidor das indústrias de mandioca, devido à utilização de grandes volumes de água, bem como, a geração de grandes volumes de efluentes, emissão de gases para atmosfera, além da geração de resíduos sólidos.

Contudo, o estudo de carbonização hidrotérmica aplicado ao resíduo casca de mandioca, utilizado como material precursor para síntese de biocarvão, mostrou-se possível. Sobretudo, a ativação química aplicada ao biocarvão, que utilizando resíduos industriais ácidos e básicos, apresenta-se como uma alternativa promissora, pois os custos com aquisição de agentes ativadores comerciais é uma barreira para a síntese de carvão ativado, sendo, portanto, uma alternativa ecologicamente sustentável para síntese desse material poroso.

A utilização do resíduo sólido retidos nas caixas de sólidas da fecularia para síntese de zeólitas tipo A, é um indicativo de processo inovador para síntese desse material poroso, que é amplamente utilizado nos processos de adsorção.

Assim, o estudo mostra-se viável em virtude do gerenciamento de resíduos de fecularia, pois através de seu aproveitamento, agrega-se valor aos resíduos industriais, abrindo caminhos para uma possível fonte para geração de renda para o setor, além de minimizar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, solo, ar, e preservar o meio ambiente.

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Deve-se realizar a caracterização do carvão ativado por meio das análises descritas a seguir, além de outras ações que podem ser realizadas, para otimizar o processo de síntese de CAs, bem como aplicação em escala industrial.

- Análise elementar, Análise térmica, Propriedades texturais, Microscopia Eletrônica de Varredura
- Otimizar reações hidrotermais em tempos menores que 12h;
- Aplicar o efluente da lagoa de lançamento para o córrego do Jacú próximo a indústria, na síntese de hidrocarvão, buscando diminuir o volume de água residuária, bem como água de melhor qualidade na síntese do carvão;
- Aplicar o carvão no tratamento instalado na indústria para polimento, como tratamento terciário;
- Propor medidas de reúso de água residuária tratada com carvão ativado, buscando assim o consumo de água pelo processo industrial;
- Realizar testes de carbonização hidrotérmica após processo de adsorção nas amostras de CAs com corante azul de metileno para verificar a degradação do corante no processo de hidrocarbonização;
- Testar processo de adsorção para outros tipos de moléculas, e outros tipos de efluentes;
- Aplicar a zeólita em adsorção, como polimento no tratamento da manipueira, e em teste com água da caldeira para remoção de dureza.

7. REFERÊNCIAS

AKPA, J. G.; NMEGBU, C. G. J. Adsorption of Benzene on Activated Carbon from Agricultural Waste Materials. *Research Journal of Chemical Sciences* ISSN, v. 2231, p. 606X, 2014.

ALVES, R. N. B.; JUNIOR, M. S. M.; CAMPOS, E. M. Potencialidades da cultura da mandioca para a agricultura familiar do Pará. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/882846/1/PotencialidadesCulturaMandioca.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2020.

ANTERO, R.V.P.; RIBEIRO, M.E.G.; SUZUKI, L.L, *et al.* Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas do fruto de *Magoniapubescens* A. St. Hil. Sapindaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção. revista *Matéria*, v.24, n.2, 2019

Australian Institute of High Energetic Materials - Zeolites for water and waste water treatment: An overview - <<http://www.ausihem.org>>. Acessado em 08/03/2020.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BATIDZIRAI, B., MIGNOT, A. P. R., SCHAKEL, W. B., JUNGINGER, H. M.FAAIJ, A. P. C. Biomass torrefaction technology: Techno- economic status and future prospects. *Energy*, v. 62, n. 0, p. 196-214, 2013.

BERGE, N. D. *et al.* Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.

BESSA, R. Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas. Programa de pós graduação em química – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.

BIANCHI, V.L.; CEREDA, M.P. Balanço de massa de uma fábrica de mandioca de médio porte do estado de São Paulo. *Energia na Agricultura*, Botucatu, v.14, n.3, p.34-48, 1999.

BIGOLON, J. Produção e Caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel. Dissertação (Mestrado)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em Alimentos, Londrina, 2015.

BORGES, M. L. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; CORRÊA, P. C.; GLÓRIA, M. B. A. Estudo da variação da coloração de café arábica durante a torra em diferentes condições de aquecimento. *R. Bras. Armaz.*, v. 5, p. 3-8, 2002.

BORGES, W.M.S.; ARANTES, A.C.C.; CASTRO, G.M.M.; BIANCHI, M.L.; NOBRE, J.R.C.; RESENDE, E.C.; CASTRO, J.P.; GUERREIRO, M.C. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete revista *Matéria*, v.21, n.4, pp. 930 – 942, 2016.

BRAGA, A. A. C. e MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova.* n.1, v. 30, p. 178-188, 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Valor Bruto da Produção Agrícola (VBP). Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/valor-bruto-da-producao-agropecuaria_vbp. Acesso em: 06 jan. 2020.

BRECK, D.W. Zeolite Molecular Siever. New York: Wiley, 1974

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular CETESB. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/residuos_solidos/residuos-solidos/residuos-industriais/introducao-residuos_industriais/. Acesso em 21 de março de 2020.

BURATTO, A.P.; COSTA, R.D.; FERREIRA, E.S. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotusostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v.17, n.4, p.413-420, out/dez 2012.

CARDOSO, D.; GONÇALVEZ, E.A.U.; JHON, S.L. 2º Curso ibero-americano sobre peneiras moleculares. São Carlos: Cyted. Rede Temática V.A: Peneiras Moleculares, 1995.

CEREDA, M.P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In. (Coord). Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, cap.1, p.31-35(Séries culturas de tuberosas amiláceas latino Americanas), 2001.

CEREDA, M.P. Resíduos da Industrialização de mandioca no Brasil. In: Resíduos da Industrialização da mandioca São Paulo. Editora Paulicéia, p 28-34, 1994.

CHAVES, Th. F., QUEIROZ, Z. F., SOUZA, D. N.R. e GIRÃO, J. H. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica com adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. *Revista Química. Nova*, Vol. 32, nº. 6, p. 1378-1383, 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 18/03/2005 (Federal). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acesso em 04/12/2019.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 430 de 13/05/2011 (Federal) - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2011. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acesso em 23/03/2020.

CORRALES, R. C. N. R. et al. Structural evaluation of sugar can e bagasse steampre treated in the presence of CO₂ and SO₂. *Biotechnology for biofuels*, v. 5, n. 1, p. 36, jan. 2012.

COSTA, P. D., FURMANSKI, L. M., DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Revista Virtual Química*. Vol. 7, nº 4, p. 1272-1285, 2015.

COSTA, S. R. M., FARIAS, T. J., FERNANDES, T. S. PAZ, C. S. *Utilização de zeólitas modificadas com terras raras no craqueamento catalítico de petróleo*. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Industrial – Faculdades Oswaldo Cruz – 2012

CRUZ JUNIOR, Orlando Ferreira. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. 2010. 73p. (Dissertação) – universidade Tecnológica do Paraná. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Curitiba, 2010.

DEL BIANCHI. Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do estado de São Paulo. 1998.188f. Tese (Doutorado em Energia da Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 1998

DI BERNARDO, Luiz D., DI BERNARDO, Ângela. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª ed. São Carlos: RiMa, 2005

do defeito Preto, Verde, Ardido (PVA) do café. *Revista Química Nova*, vol. 32, nº. 5, p.1139-1143, 2009.

DUTTA, M. *et al.* Adsorption of acetaminophen by using teawaste derived activated carbon. *International journal of environmental sciences*, 2015. v. 6, n. 2, p. 270–281.

FANG, J., *et al.*, “Hydrochars derived from plant biomass undervarious conditions: characterizationandpotentialapplicationsandimpacts”, *ChemicalEngineeringJournal*, v. 267, pp. 253–259, Mai. 2015.

FEIDEN, A. Avaliação da Eficiência de Lagoas de Tratamento de Resíduos Líquidos. In: CEREDA, M. P. Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, vol.4, 2001.

FERREIRA, R.C. Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões nacionais. 2015. 132f. Dissertação (MESTRADO) – Universidade Estadual de Maringá, Programa de pós graduação em engenharia Química, 2015.

FIGUEROA, J. E. J., ARDILA, Y. C., FILHO, R. M. MACIEL, M. R. W. Fluidized bed reactor for gasification of sugar can e bagasse: Distribution of syngas, bio-tarand char. *Chemical EngineeringTransactions*, v. 37, p. 229-234, 2014.

FOUST, S. A et al. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 684 p.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. Society of Chemical Industry, v. 4, p. 160-177, 2010.

GAO, P., *et al.*, "Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization", Energy, v. 97, pp. 238–245, fev.2016.

GIANNETTO, G. Zeólitas - características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GONG, H. *et al.* Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption. Renewable Energy, Oxford, v. 83, p. 144–150, Apr. 2015.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface área and porosity. 4.ed. Londres: Academic Press, 1997.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. Zeólitos: Um Nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HU, B. *et al.* Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. Advanced materials, v. 22, p. 813–28, 16 fev. 2010.

International Zeolite Association – Data base of Zeolite Structures - <<http://www.izastructure.org/databases>>. Acessado em 27/03/2020b.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. v.57, p. 603. 1985.

KALDERIS, D. *et al.* Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. Solid Earth, v. 5, n. 1, p. 477–483, 2014.

KUCZMAN, O.; GOMES, S. D., TAVARES, M. H. F.; TORRES, D. G. B.; ALCÂNTARA, M. S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. Revista Engenharia. Agrícola. v.31, n.1, p.143-149, jan./fev. 2011

KUO, P.-C., WU, W. CHEN, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a down draft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. Fuel, v. 117, Part B, n. 0, p. 1231-1241, 2014.

LAKSACI, H.; KHELIFI, A.; TRARI, M.; ADDOUN, A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxide. Journal of Cleaner Production, v. 147, p. 254–262, 2017.

Layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

LEME, Edson J.A. Manual prático de tratamento de águas residuárias. 2ª ed. São Carlos: Editora EDUFSCAR, 2014.

LINHARES, F.A., MARCILIO, N.R. e MELO, P.J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *REVISTA SCIENTIA CUM INDUSTRIA (SCI. CUM IND.)*, Vol.4, nº. 2, p. 74-79, 2016.

LISÝ, M., BALÁS, M., MOSKALÍK, J. STELCL, O. Biomass Gasification — Primary Methods for Eliminating Tar. *Acta Polytechnica*, v. 52, n. 3, p. 66-70, 2012.

LUZ, A.B. Zeólitas :Ç Propriedades e Usos Industriais – Rio de Janeiro : CETEM/CNPQ, 1995.35p.

MAIA, A.A.B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R.F. Utilização de rejeitos de caulim da Amazônia Na síntese de Zeólita A. *Cerâmica*, v.53, p.319-324, 2007.

MELO, F. R.; FERREIRA, P. A.; RUIZ, A. H.; MATOS, A. T.; OLIVEIRA, L. B. Alterações Físicas e Químicas em Três Solos Tratados com Água Residuária de Mandioca. *Revista Irriga, Botucatu*, v. 10, p. 383-392, 2005.

MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 102, p. 148–164, 2012.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento da mandioca I. Embrapa Mandioca e Fruticultura. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. - Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. 2003. 115p. : il. - (Série agronegócios)

MOHD, N. *et al.* Isothermand thermodynamic study of paracetamol removal in aqueous solution by activated carbon. *Journal of engineer in gand applied sciences*, 2015. v. 10, n. 20, p. 9516–9520.

MOISES, M.P. Síntese de zeólitas a partir de resíduos sólidos e sua aplicação como material bioativo e adsorvente de gases. 2014. 107p. Tese (Doutorado em Química). Programa de pós graduação -Ciências exatas. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014

MOREIRA, J. Síntese e caracterização da zeólita 5ª por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel. Dissertação (MESTRADO) -programa de pós graduação em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

NASCIMENTO, C; SOBRINHO, E; FAGUNDES, R; BIESEKI, L; PERGHER,S. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de sílicio e alumínio. *Cerâmica* 63-68, Rio Grande do Norte - Natal, 2014.

NEUSATZ GUILHEN, Sabine. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para a remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. 325p. Tese (Doutorado em tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CEN/SP –São Paulo, 2018.

OLIVEIRA, F.M.; COELHO, L.M.; MELO, E.I. Avaliação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno revista *Matéria*, v.23, n.4, 2018.

PALA, M. *et al.* Hydrothermal carbonization and torrefaction of grapepomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology*, v. 161, p. 255–262, mar. 2014.

PAPONG, S.; MALAKUL, P.; TRUNGKAVASHIRAKUN, R.; WENUNUN, P.; CHOMIN, T.; NITHITANAKUL, M.; SAROBOL, E. Comparative Assessment of the environmental profile of PLA and PET Drinking Water Bottles from a life cycle perspective. *Journal of clean production*, p.539-330, Feb.2014

PEDROSA, I. Da cor à cor inexistente. Rio de Janeiro: Léo Christiano, 5 ed. Co-editado pela Ed. Universidade de Brasília. 224 p. il. 1989.

PEREIRA FILHO, Edenir Rodrigues. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Ufscar, 2018.

PINTO, P. Tratamento de manipueira de Fecularia utilizando Processos Oxidativos com Peroxido de hidrogênio, Ozônio e Radiação Ultravioleta. Tese (Doutorado em Agronomia) – UNESP, Botucatu, SP, 2013.

PINTO, Paulo Henrique Mendonça. Tratamento de manipueira de fecularia em biodigestor anaeróbico para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação. 2008. 101p. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciência Agrônomicas - Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, São Paulo, Botucatu, 2008.

RAHMAN, M. M., HASNIDA, N., WAN NIK, W. B. Preparation of zeolite Y using local raw material rice husk as a silicasource. *J. Sci. Res.*, v.2, p. 285-291, 2009.

RAMOS *et al.* Produção e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a partir

REIS, A.S.; SILVA, N.C.; NEVES, U.M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. *Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins – V. 2, Nº Especial*, p. 89-103, 2015.

ROXKO, M. Análise da conjuntura agropecuária safra 2010/2011 – mandioca. Curitiba: secretaria da Agricultura e do Abastecimento, departamento de Economia Rural 11p. 2011.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and adsorption processes. John Wiley& Sons 1984.

SANTOS, F. S., IZIDORO, J. C., FUNGARO, D. A. Síntese de zeólita de cinzas de carvão pelo método de duas etapas e aplicação na remoção do íon cálcio. In: 10º CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CONIC. 19 e 20 de novembro, 2010, São Paulo. *Resumos...* São Paulo.

SANTOS, Jordana Dorca. Tratamento de Efluente de Fecularia Utilizando Coagulação/Floculação e Separação por Membranas. 2016. 135p. Dissertação de (mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANA, Toledo, 2016.

SCHIMMELPFENNIG, S.; GLASER, B.; One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars. *Journal of Environmental Quality* 0146. 2012.

SCHULTZ, Juliana. Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Paraná, Pós-graduação em Química, setor de Ciências Exatas, Curitiba, 2016.

SINGER, A., BERKGAUT, V. Cation Exchange properties of hydrothermal lytreated coal flyash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1748-1753, 1995.

SOARES JUNIOR, Francisco Holanda. Carbonização hidrotérmica para a obtenção de sistemas inorgânicos-carbono: Compósitos magnéticos e carbono hidrotérmico contendo nutrientes. Tese (Doutorado)-universidade Federal do Ceará, Centro em Ciências, Programa de pós-graduação em Física, Fortaleza, 2017.

STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 16th ed. Washington: APHA, 1985.

STANZIOLA, R. Colorimetry and the calculation of color difference. Trad. por: Luiz Fatarelli. São Paulo: Superlab, 1986. 27p. 1979.

SUHARTINI, S.; HIDAYAT, N.; ROSALIANA, E. Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater. *International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, p. 11, aug. 2013

TALMA, Simone Vilella. Avaliação da qualidade de raízes de mandioca (*Manihotesculenta*) de variedades de interesse para as regiões norte e noroeste fluminense. Dissertação (Mestrado Produção Vegetal) - Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Goytacazes, 2012.

TITIRICI, M. M. *et al.* Sustainable carbon materials. *Chemical Society reviews*, v. 44, p. 250–290, 2015.

TREACY, M.J.; HIGGINS, J.B. Collection of simulated XRD power patterns for zeólites . 4ªed.p.379.Elsivier, Amsterdam, the Nethearlands, 2001.

VARGAS, A.M.M. Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

WERLANG, E. B., SCHNEIDER, R.C.S., RODRIGUES, A.L., NIEDERSBERG, C. Produção de Carvão Ativado a partir de Resíduos Vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, vol. 3, nº. 1, p. 156-167, 2013.

YIN, C.; AROUA, M.; DAUD, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 3, p. 403–415, jan. 2007.

ZOU, W., SONG, C., XU, S., LU, C. & TURSUN, Y. Biomass gasification in an external circulating counter current moving bed gasifier. *Fuel*, 112, 635-640, 2013.