

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

OBTENÇÃO DE *BIOCHAR* A PARTIR DA PIRÓLISE CATALÍTICA DO RESÍDUO  
LIGNOCELULÓSICO DAS PONTAS E PALHAS DA CANA-DE-AÇÚCAR DO ETANOL

2G

MACEIÓ

2021

VENANCIO VITOR LIMA DA SILVA BEZERRA

OBTENÇÃO DE *BIOCHAR* A PARTIR DA PIRÓLISE CATALÍTICA DO RESÍDUO  
LIGNOCELULÓSICO DAS PONTAS E PALHAS DA CANA-DE-AÇÚCAR DO ETANOL

2G

Trabalho dissertativo apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para titulação de mestrado do referido programa.

**Orientadora:** Carmem Lucia de P. S. Zanta

**Coorientador:** Mozart Daltro Bispo

MACEIÓ

2021

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto –  
CRB-4 – 1767

B574o Bezerra, Venancio Vitor Lima da Silva.

Obtenção de *Biochar* a partir da pirólise catalítica do resíduo lignocelulósico das pontas e palhas da cana-de-açúcar do etanol 2G / Venancio Vitor Lima da Silva Bezerra. – 2021.

89 f. : il. color.

Orientadora: Carmem Lucia de P. S. Zanta.

Coorientador: Mozart Daltro Bispo.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió.

Bibliografia: f. 71-80.

Apêndices: f. 81-88.

1. Lignocelulose. 2. Pirólise. 3. Adsorção. 4. Cinética. 5. Análise espectral. I. Título.

CDU: 544.723.2

# FOLHA DE APROVAÇÃO

Em 17 de agosto de 2022.

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Carmem Lucia De Paiva e Silva Zanta  
(Orientadora – PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA  
Data: 19/08/2022 08:26:30-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Mozart Daltro Bispo  
(Coorientador – PNP/PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 MOZART DALTRO BISPO  
Data: 30/08/2022 11:44:29-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Lucas Meili  
(PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 LUCAS MEILI  
Data: 25/08/2022 16:04:52-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

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

Documento assinado digitalmente  
 JOAO INACIO SOLETTI  
Data: 30/08/2022 11:39:43-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz  
(Universidad Técnica de Manabí - Equador)

 Firmado digitalmente por  
**JOAN MANUEL  
RODRIGUEZ  
DIAZ**

---

Venancio Vitor Lima da Silva Bezerra  
(Discente)

Documento assinado digitalmente  
 VENANCIO VITOR LIMA DA SILVA BEZERRA  
Data: 30/08/2022 12:21:24-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

## AGRADECIMENTOS

Serei eternamente grato a Deus pela inteligência que me foi dada, pois só consegui chegar até aqui por conta da capacidade a qual Ele me concedeu. *“Ele dá sabedoria aos sábios e entendimento aos entendidos!”* (Daniel 2:21b). Apesar de ter adquirido tamanho título, tenho total convicção de que tudo que sei é apenas uma ínfima partícula de Seu infinito poder e conhecimento.

À minha mãe, Valdiene Lima, que sempre me apoiou em meus objetivos, além de ser uma grande fortaleza mediante as inúmeras críticas que recebi durante toda a minha trajetória acadêmica; também à minha esposa Rayssa Nascimento, que, assim como eu, tem os mesmos objetivos profissionais, e por isso foi um grande apoio para essa conquista.

Aos orientadores, Carmem Zanta e Mozart Daltro pela instrução que me foi dada durante toda essa etapa, e também pela imensurável paciência.

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), na pessoa de João Inácio Soletti por ter me cedido o espaço para realização da minha pesquisa; ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), especificamente a Jailton Júnior, pela realização do experimento de TGA; ao Laboratório de Caracterização de Microscopia de Materiais (LCMMat), na pessoa de Ana Rúbia, pela análise de FTIR realizada; ao Professor Doutor Jonnathan Duarte de Freitas, pela análise de MEV; e aos professores Kleber Jean e Rodolfo Brandão pelo ensino do tratamento de dados.

Aos amigos que tive durante essa trajetória de mestrado, Myllena Barros, Pedro França e Tatiana Dória; e à Isadora Alves, que me auxiliou durante todo o procedimento experimental da minha pesquisa (mais precisamente, “nossa pesquisa”).

E por fim a Marino Pereira, que desde 2017 tem me instruído a ser não somente um cientista e professor universitário, mas sim um homem íntegro e disciplinado.

## RESUMO

O Etanol 2G é uma das principais inovações tecnológicas do setor sucroalcooleiro do estado de Alagoas. Apesar das grandes vantagens e benefícios, a geração de resíduos sólidos, os quais são aplicados à queima para geração de energia elétrica, ainda requer maiores aplicabilidades. O resíduo, chamado de Resíduo Lignocelulósico (RLC), é provido de estrutura química de vasta aplicabilidade industrial. Em função dessas características, decidiu-se avaliar a possibilidade de uma via alternativa para o tratamento de efluentes. Para isso, o RLC passou pelo processo de degradação por aquecimento controlado: A Pirólise. Visando maiores rendimentos quantitativos referente a produção da fase sólida (chamado de *biochar*), a técnica de pirólise foi realizada com a adição de NaOH, o qual atua como catalisador. Os estudos do processo pirolítico foram modelados mediante a um Planejamento  $3^k$ , usando Temperatura, Quantidade de NaOH e Diâmetro de partícula de Biomassa como variáveis independentes, e o rendimento do produto como variável de resposta para otimização do processo de degradação do *biochar*. Uma análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinação dos valores de temperatura a serem postos no planejamento e avaliação da perda de massa em função do aquecimento. O *biochar* que apresentou melhor rendimento no processo de pirólise, bem como o RLC, foram designados para análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Além das análises anteriormente citadas, o *biochar* produzido passou pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pelos estudos adsorptivos de Cinética, Isoterma e Termodinâmica de Adsorção. Buscando avaliar a eficiência adsorptiva do *biochar* para tratamento de efluentes, decidiu-se estudar a adsorção do *biochar* na remoção de corantes, empregando Azul de Metileno como poluente de referência. Os resultados mostraram que a adição de NaOH reduziu a perda de massa durante o aquecimento, mas mantendo a temperatura de maior degradação de 350°C. Em virtude dos resultados obtidos, foi definido que a pirólise catalítica ampliou a produção de *biochar*, quando comparada com o processo padrão. Dentre os *biochars* produzidos pela Pirólise Catalítica, o sólido gerado de uma biomassa aquecida a 500°C, com adição de NaOH equivalente a 100,0% de RLC, com diâmetro de 300µm o mais adequando em termos quantitativos. A partir da superfície de resposta gerada pelos resultados, foi possível definir que as variáveis utilizadas no estudo apresentam efeito quadrático em relação ao rendimento da produção de *biochar*. As análises espectroscópicas comprovaram a eficiência da degradação, bem como a determinação do perfil ativador do *biochar* devido à quantidade de poros existentes. No estudo adsorptivo, o *biochar* apresentou maior tendência ao modelo matemático de Sips, mostrando significativa heterogeneidade entre adsorvente e adsorvato, definindo uma interação química entre os mesmos. A taxa de transferência de massa ocorrente no processo apresentou segunda ordem, comprovando a interação entre os componentes de característica química. Portanto, a partir das conclusões postuladas em função dos resultados obtidos, atribui-se ao RLC a aplicabilidade direcionada ao tratamento de efluentes, sendo possível, com o *biochar* gerado atribuir outras aplicabilidades além da sua queima.

**Palavras-Chave:** Lignocelulose, Pirólise, Adsorção, Cinética, Espectroscopia.

## **ABSTRACT**

Ethanol 2G is one of the main technological innovations of the sugar and alcohol sector in the state of Alagoas. Despite the great advantages and benefits, the generation of solid waste, which is applied to burning for electricity generation, still requires greater applicability. The residue, called Lignocellulosic Residue (RLC), is provided with a chemical structure of vast industrial applicability. Due to these characteristics, it was decided to evaluate the possibility of an alternative route for the treatment of effluents. For this, the RLC went through the process of degradation by controlled heating: Pyrolysis. Aiming at higher quantitative yields related to solid phase production (called biochar), the pyrolysis technique was performed with the addition of NaOH, which acts as catalyst. The pyrolytic process studies were modeled using a 3k Planning, using Temperature, NaOH Quantity and Biomass Particle Diameter as independent variables, and product yield as response variable for optimization of the biochar degradation process. A thermogravimetric analysis (TGA) was performed to determine the temperature values to be put in the planning and evaluation of mass loss as a function of heating. The biochar that showed the best yield in the pyrolysis process, as well as the RLC, were designated for analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In addition to the aforementioned analyses, the biochar produced went through the analysis of Scanning Electron Microscopy (SEM) and the adsorptive studies of Kinetics, Isotherm and Adsorption Thermodynamics. Seeking to evaluate the adsorptive efficiency of biochar for effluent treatment, it was decided to study the adsorption of biochar in the removal of dyes, using Methylene Blue as a reference pollutant. The results showed that the addition of NaOH reduced the mass loss during heating, but maintained the highest degradation temperature of 350°C. Due to the results obtained, it was defined that catalytic pyrolysis increased biochar production when compared to the standard process. Among the biochars produced by Pyrolysis Catalytic, the solid generated from a biomass heated to 500°C, with the addition of NaOH equivalent to 100.0% Of RLC, with a diameter of 300µm plus appropriate in quantitative terms. From the response surface generated by the results, it was possible to define that the variables used in the study have a quadratic effect in relation to the yield of biochar production. Spectroscopic analyses proved the degradation efficiency as well as the determination of the biochar activator profile due to the amount of existing pores. In the adsorptive study, the biochar showed a greater tendency to the sips mathematical model, showing significant heterogeneity between adsorbent and adsorbato, defining a chemical interaction between them. The mass transfer rate in the process presented a second order, proving the interaction between the chemical characteristic components. Therefore, based on the conclusions postulated according to the results obtained, the RLC is attributed to the applicability directed to the treatment of effluents, being possible, with the biochar generated to attribute other applicability beyond its burning.

**Keywords:** *Lignocellulose, Pyrolysis, Adsorption, Kinetics, Spectroscopy.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão detalhada da biomassa. ....	23
Figura 2 - Reações para obtenção de produtos: a) em série, b) em paralelo. ....	28
Figura 3 - Ilustração do carvão ativado .....	32
Figura 4 - Representação esquemática da superfície do carvão ativado .....	32
Figura 5 - Representação do nível de porosidade de adsorventes .....	33
Figura 6 - Estrutura do Azul de Metileno.....	36
Figura 7 - Tipos de Isotermas de Adsorção.....	42
Figura 8 - Ilustração do Processo de Pirólise .....	51
Figura 9 – Curvas de TG e DTG do RLC.....	55
Figura 10 - TG e DTG da mistura RLC/NaOH ( $p_{\text{NaOH}} = 1,00$ ).....	56
Figura 11 - Superfície de resposta do rendimento de <i>biochar</i> em função de DP e $p_{\text{NaOH}}$ à temperatura constante de 500°C. ....	58
Figura 12 - Superfície de resposta do rendimento de <i>biochar</i> em função de DP e T à $p_{\text{NaOH}}$ 0,63. ....	59
Figura 13 - Superfície de resposta do rendimento de <i>biochar</i> em função de T e $p_{\text{NaOH}}$ num DP de 200 $\mu\text{m}$ .....	59
Figura 14 - FTIR do RLC <i>in natura</i> e do <i>Biochar</i> 315 .....	61
Figura 15 - Microscopia Eletrônica de varredura do <i>biochar</i> proveniente da biomassa sem catalisador.....	62
Figura 16 - Imagens da MEV do <i>Biochar</i> 315 .....	63
Figura 17 - Comparação entre as cinéticas de adsorção do AM, usando o <i>biochar</i> 315 e sem catalisador.....	64
Figura 18 – Ajustes de curva de PPO e PSO para Cinética de Adsorção do AM, usando o <i>Biochar</i> 315 como adsorvente. ....	65
Figura 19 - Cinética de Weber-Morris .....	67
Figura 20 - Isoterma de adsorção do <i>biochar</i> sem NaOH.....	69
Figura 21 - Isoterma de Adsorção do <i>Biochar</i> 315 a 40°C. ....	71
Figura 22 - Isoterma de Adsorção do <i>Biochar</i> 315 a 50°C .....	71
Figura 23 - Isoterma de adsorção do <i>Biochar</i> 315 a 60°C. ....	72
Figura 24 - Termodinâmica de adsorção e seu respectivo ajustes de curva.....	73
Figura 25 - Curva de Calibração do Azul de Metileno.....	85

Figura 26 - FTIR do RLC <i>in natura</i> e dos <i>Biochar</i> 115, 116, 215, 26 e 316.....	86
Figura 27 - Imagens de MEV do <i>Biochar</i> 115 .....	87
Figura 28 - Imagens de MEV do <i>Biochar</i> 116 .....	87
Figura 29 - Imagens de MEV do <i>Biochar</i> 215 .....	88
Figura 30 - Imagens de MEV do <i>Biochar</i> 216 .....	88
Figura 31 - Imagens de MEV do <i>Biochar</i> 316 .....	89
Figura 32 - Microscopia Eletrônica de Varredura do <i>Biochar</i> sem catalisador .....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações ocorrentes no processo de pirólise .....	27
Tabela 2 - Dados experimentais do processo de Pirólise .....	49
Tabela 3 - Faixa granulométrica de RLC. ....	50
Tabela 4 - Rendimento de biochar sem catalisador .....	57
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos e estatísticos da Cinética de adsorção do <i>biochar</i> 315.66	
Tabela 6 - Parâmetros Cinéticos de Weber-Morris .....	68
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas de adsorção .....	70
Tabela 8 - Parâmetros Termodinâmicos e Estatísticos de adsorção para o Modelo de Sips .....	73
Tabela 9 - Rendimentos de <i>biochar</i> sob as condições das variáveis independentes. ....	82
Tabela 10 - Valores de $t$ e $q_t$ da cinética da adsorção do AM, usando o <i>biochar</i> sem catalisador como adsorvente .....	83
Tabela 11 - Valores de $t$ e $q_t$ da cinética da adsorção do AM, usando o <i>biochar</i> 315 como adsorvente.....	83
Tabela 12 - Valores de capacidade adsortiva do <i>biochar</i> sem catalisador em diferentes temperaturas.....	84
Tabela 13 - Valores da capacidade adsortiva do <i>biochar</i> 315 em diferentes temperaturas	84
Tabela 14 - Valores de absorvância referentes às concentrações de Azul de Metileno .	85

## SIGLAS E ABREVIATURAS

%*Biochar* – Rendimento de *biochar*

%<sub>Bio-Gás</sub> – Rendimento de bio-gás

%<sub>Bio-Óleo</sub> – Rendimento de bio-óleo

%<sub>P</sub> – Porcentagem de produtos

$\overline{D}_P$  – Diâmetro médio de Partícula de RLC

$\overline{\Delta G}$  - Variação de Energia Livre de Gibbs Molar ( $J mol^{-1}$ )

$\overline{\Delta H}$  - Variação de Entalpia Molar ( $J mol^{-1}$ )

$\overline{\Delta S}$  - Variação de Entropia Molar ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )

$\frac{d[A]}{dt}$  - Taxa de consumo do reagente A

[A] - Concentração de reagente

[A]<sub>eq</sub> - Concentração do reagente A no equilíbrio

[A]<sub>t</sub> - Concentração do reagente A num determinado tempo t

A - Fator frequência de Arrhenius

Abs – Absorbância medida pelo espectrofotômetro num dado comprimento de onda

AIC – Critério de Informação de Akaike

AL – Alagoas, Brasil

AlCl<sub>3</sub> – Cloreto de Alumínio

AM – Azul de Metileno

a<sub>RP</sub> – Parâmetro empírico de Redlich-Peterson

ATR – Reflectância Total Atenuada

b – Sinal de resposta à ausência de absorbância

BET – Brunauer, Emmett e Teller

C – Concentração comum

C<sub>0</sub> – Concentração inicial de adsorvato

C<sub>2+</sub> - Vapores com mais de dois carbonos

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de Cálcio

CC – Clivagem catalítica

CCl – Capacidade Calorífica

$C_d$  – Constante de Resistência Difusiva

CDP – Processamento catalítico a jusante

$C_e$  – Concentração do adsorvato no equilíbrio

CH<sub>4</sub> – Metano

CO – Monóxido de Carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

COP26 - Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2021

$C_t$  – Concentração de adsorvato num dado tempo t

CTH – Transferência por hidrogenólise catalítica

DPM – Desvio Padrão Médio

DSC – Calorimetria Diferencial, em inglês

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimentria Derivativa

e – Número de Euler

$E_A$  - Energia de ativação

EDS – Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia

ETE – Estações de Tratamento de Efluente

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

G – Guaiacil

GCaR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

H – *p*-hidroxifenil

H<sup>+</sup> - Íon Hidrogênio

H<sub>2</sub> – Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido Fosfórico

HCl – Ácido Clorídrico

IFAL – Instituto Federal de Alagoas

K - Potássio

k - Velocidade específica da reação

$k_1$  – Velocidade específica de adsorção para pseudo-primeira ordem

$k_2$  – Velocidade específica de adsorção para pseudo-segunda ordem

$K_2CO_3$  – Carbonato de Potássio

$K_d$  – Coeficiente de Difusão intrapartícula ( $mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$ )

$K_F$  - Constante de Freundlich

$K_L$  – Constante de Interação de Langmuir

KOH – Hidróxido de Potássio

$K_{RP}$  – Constante de Redlich-Peterson

$K_s$  – Constante de equilíbrio de Sips

LASSOP – Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos

LCMMat - Laboratório de Caracterização de Microscopia de Materiais

m – Sensibilidade de calibração

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Magnésio

$MgCl_2$  – Cloreto de Magnésio

$MgCO_3$  – Carbonato de Magnésio

$m_p$  – Massa do produto (g)

$m_t$  – Massa pirolisada (g)

n – Parâmetro empírico de Freundlich

$Na_2CO_3$  – Carbonato de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

$NO_x$  – Óxidos Nitrogenados

$n_{RP}$  – Parâmetro empírico de Redlich-Peterson

OH<sup>-</sup> - Íon Hidroxila

PCZ – Ponto de Carga Zero

pH – Potencial de Hidrogênio

p<sub>NaOH</sub> – Percentual adicional de Hidróxido de Sódio

ppm – Partes por milhão

PPO – Pseudo-Primeira Ordem

PSO – Pseudo-Segunda Ordem

q<sub>e</sub> – Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>)

q<sub>máx</sub> – Capacidade adsortiva máxima (mg g<sup>-1</sup>)

q<sub>t</sub> – Capacidade adsortiva num determinado tempo t. (mg g<sup>-1</sup>)

R - Constante geral dos gases ideais (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

R<sup>2</sup> - Coeficiente de Correlação

R<sup>2</sup><sub>ajus</sub> – Coeficiente de Determinação ajustado

R<sub>L</sub> – Fator de Separação

RLC – Resíduo Lignocelulósico

rpm – Rotações por minuto

RSS – Soma dos Quadrados dos Resíduos

S – Sirigil

SO<sub>2</sub> – Dióxido de Enxofre

T – Temperatura

t – Tempo

TecNano - Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carregadores de Substâncias Ativas

TGA – Análise Termogravimétrica

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

V – Volume de solução

W – Massa de Adsorvente

XRF – Fluorescência de Raios-X

ZnCl<sub>2</sub> – Cloreto de Zinco

$\alpha$  - Ordem da reação

$\gamma$  - Parâmetro empírico de heterogeneidade

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS .....	10
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	11
LISTA DE EQUAÇÕES .....	19
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVO .....	22
2.1. Objetivos Gerais .....	22
2.1.1. Objetivos Específicos .....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Biomassa.....	23
3.2. Pirólise .....	26
3.2.1. O Processo de Pirólise .....	28
3.2.2. Produtos da pirólise .....	29
3.3. Técnicas de Caracterização da biomassa e seus produtos .....	34
3.4. Aplicação do <i>Biochar</i> na adsorção .....	35
3.4.1. Poluentes e Corantes.....	35
3.5. Espectroscopia fotométrica na região do Ultravioleta Visível .....	37
3.6. Cinética de Adsorção .....	38
3.6.1. Ajustes Matemáticos .....	39
3.7. Isoterma de adsorção .....	41
3.7.1. Isoterma de Langmuir.....	42
3.7.2. Isoterma de Freundlich .....	43
3.7.3. Isoterma de Sips .....	44
3.7.4. Isoterma de Redlich-Peterson.....	44
3.8. Termodinâmica de adsorção .....	45

3.9.	Análise Estatística.....	46
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1.	Análise Termogravimétrica do Resíduo Lignocelulósico .....	48
4.2.	Planejamento Experimental .....	48
4.3.	Pirólise Catalítica.....	49
4.4.	Caracterização do RLC e <i>Biochar</i> .....	51
4.4.1.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR .	51
4.4.1.	Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia – EDSErro! <b>Indicador não definido.</b>	
4.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	52
4.5.	Estudo de adsorção .....	52
4.5.1.	Pré-tratamento do <i>biochar</i> .....	52
4.5.2.	Cinética de adsorção .....	53
4.5.3.	Isoterma de adsorção .....	53
4.5.4.	Termodinâmica de Adsorção.....	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1.	Análise Termogravimétrica do Resíduo Lignocelulósico .....	54
5.2.	Pirólise Catalítica.....	57
5.2.1.	Rendimento do <i>Biochar</i> .....	57
5.3.	Análise do <i>Biochar</i> .....	60
5.3.1.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR .	61
5.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	62
5.3.3.	Estudo adsortivo .....	63
6.	CONCLUSÃO.....	73
	REFERÊNCIAS .....	75
	APÊNDICE A .....	82

Tabelas.....	82
APÊNDICE B.....	84
Curva de Calibração .....	84
APÊNDICE C.....	86
Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR .....	86
APÊNDICE D .....	87
Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	87

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação empírica da pirólise.....	27
Equação 2 - Equação de Arrhenius.....	28
Equação 3 - Rendimento dos produtos da pirólise .....	29
Equação 4 - Rendimento de bio-gás. ....	29
Equação 5 - Equação de Lambert-Beer .....	38
Equação 6 - Equação da taxa de consumo de reagente .....	38
Equação 7 - Equação da taxa de consumo de reagente em reações em equilíbrio .....	39
Equação 8 - Capacidade adsortiva num dado tempo t.....	39
Equação 9 - Equação Cinética de adsorção de primeira ordem .....	40
Equação 10 -Equação Cinética de adsorção de segunda ordem.....	40
Equação 11 - Modelo matemático de Weber-Morris para Cinética de adsorção .....	41
Equação 12 – Cálculo da Capacidade adsortiva.....	41
Equação 13 - Equação da Isoterma de Langmuir .....	43
Equação 14 - Equação do Fator de Separação.....	43
Equação 15 - Equação da Isoterma de Freundlich .....	43
Equação 16 - Equação da Isoterma de Sips .....	44
Equação 17 - Equação da Isoterma de Redlich-Peterson .....	44
Equação 18 - Equação de Van't Hoff .....	45
Equação 19 - Equação fundamental da Energia Livre de Gibbs .....	45
Equação 20 - Coeficiente de Determinação .....	46
Equação 21 - Desvio Padrão Médio .....	46
Equação 22 - Coeficiente de Determinação Ajustado .....	47
Equação 23 - Soma dos Quadrados Residuais.....	47
Equação 24 - Critério de Informação de Akaike .....	47
Equação 25 - Relação empírica da % <i>Biochar</i> em função de DP e p <sub>NaOH</sub> sob T constante. 60	
Equação 26 - Relação empírica da % <i>Biochar</i> em função de DP e T sob p <sub>NaOH</sub> constante. 60	
Equação 27 - Relação empírica da % <i>Biochar</i> em função de p <sub>NaOH</sub> e T sob DP constante. 60	
Equação 28 - Equação da curva de calibração para Azul de Metileno.....	85

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira é um dos setores mais produtivos do estado de Alagoas, a qual é uma das principais referências socioeconômicas da região. Como todo processo químico, a fabricação de açúcar e álcool também gera resíduos que muitas vezes são descartados, contudo, as técnicas de reaproveitamento dão ao setor o recurso de gerarem novos produtos a partir de suas sobras, a exemplo, mais especificamente das pontas e palhas com a geração do Álcool de Segunda Geração (Etanol 2G) (Brasil, 2021) (Macedo, 1992) (Dias, et al., 2012).

Apesar de se tratar de um produto inovador com direta aplicação no comércio, a linha de processo do Etanol 2G também gera seus resíduos. Trata-se de um composto rico em lignina, chamado de Resíduo Lignocelulósico (RLC), que atualmente é direcionado à geração de energia a partir da queima. O material é rico em carbono (Cao, et al., 2018) (Arabiourrutia, et al., 2020), o qual é designado para um processo de briquetagem para aumento de sua massa específica. Em seguida, o composto é designado às caldeiras para geração de energia elétrica. Devido aos problemas ambientais causados pela emissão de gases proveniente da queima do RLC e pelas políticas internacionais voltadas às ameaças do efeito estufa, toma-se por missão o tratamento alternativo para o resíduo.

Em virtude dessas características, estima-se que o RLC pode ser usado como matéria-prima para produção de carvão (chamado de *biochar*). Para isso, utiliza-se a técnica de degradação da matéria orgânica por aquecimento controlado, a Pirólise. Para maior rendimento na produção de *biochar*, utiliza-se a adição de componente ácido, básico ou zeólita que atuam como catalisador, chamando, assim o processo de Pirólise Catalítica (Arabiourrutia, et al., 2020) (Wu, et al., 2020) (Cao, et al., 2018).

Nesse estudo, avaliou-se a eficiência do processo de pirólise catalítica utilizando NaOH como catalisador, na produção de *biochar* gerado a partir da decomposição de RLC gerado por uma indústria local, tomando também como efeito de avaliação a influência do diâmetro da partícula sobre o processo.

Para avaliação da degradação da biomassa em função da mistura RLC/NaOH, utilizou-se a técnica de Termogravimetria (TGA) para referenciar os valores de temperatura utilizados no processo (Yang, et al., 2018) (Greenhalf, et al., 2012) (Sandes, et al., 2021).

Os experimentos foram mapeados através de um planejamento experimental, onde tomou-se como variáveis independentes, o diâmetro médio da partícula de RLC ( $\overline{D}_P$ ),

Temperatura (T) de aquecimento (Demirbas, 2004) e Percentual Adicional de Hidróxido de Sódio ( $p_{\text{NaOH}}$ ), e analisando como resposta o rendimento de *biochar* ( $\% \text{Biochar}$ ) que é calculado ao final do processo de pirólise, a fim de atribuir uma relação empírica entre o produto e as variáveis estipuladas (Wu, et al., 2020), melhor condição para produção de *biochar* em termos das variáveis aplicadas ao planejamento e qualificar o melhor dentre os produzidos em aspectos de aplicabilidade (Dwivedi, et al., 2010) (Basal, et al., 2005).

Além do perfil catalítico, definiu-se que o NaOH também apresenta a função ativadora (Schettino Jr., et al., 2007) (Morais, 2014) (Figueiredo, et al., 1998). Diferente de outros trabalhos, os quais a ativação é realizada após a formação de *biochar*, a introdução de NaOH com RLC ao reator pirolítico tem como finalidade gerar uma ativação direta da soda, a qual pode ser comprovada pelas análises físico-químicas atribuídas ao carvão produzido.

Nesse estudo para caracterização e quantificação dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no RLC e no *biochar*, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Pavia, et al., 2009) (Basal, et al., 2005) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) para quantificação de inorgânicos.

A avaliação microscópica dos *biochars* produzidos é necessária para comprovar a formação de poros e avaliar o efeito das variáveis estudadas na morfologia do composto adsorvente. Nesse estudo, as análises morfológicas realizadas foram as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Bogner, et al., 2007).

Dentre as aplicações até hoje dadas ao carvão ativado, a adsorção é um dos principais processos de aplicação (Brandão, 2006) (Han, et al., 2013), sendo a sua maior utilização no tratamento de efluentes, devido a elevada eficiência e baixo custo. A avaliação da eficiência do processo adsorptivo é realizada através dos estudos de equilíbrio, como cinética, isoterma e termodinâmica de adsorção sobre um poluente de referência, o qual foi usado o Azul de Metileno (AM) (Da Silva, et al., 2018) (Malik, 2002).

## 2. OBJETIVO

### 2.1. Objetivos Gerais

O referente trabalho tem como objetivo realizar a pirólise catalítica do Resíduo Lignocelulósico da geração do etanol de segunda geração, com a finalidade de avaliar o perfil adsorptivo do *biochar* para aplicação no tratamento de efluentes.

#### 2.1.1. Objetivos Específicos

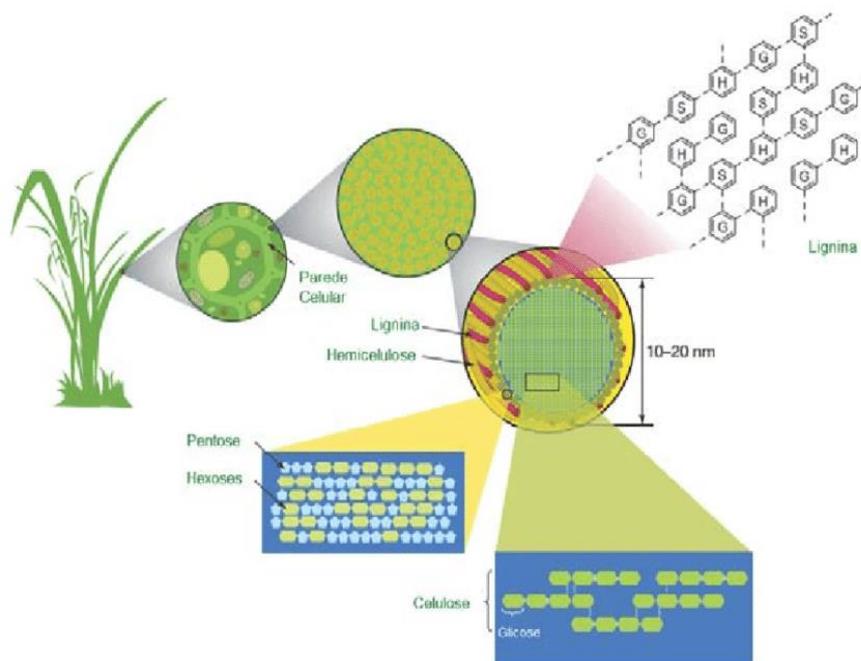
- Determinar por meio de Planejamento Experimental, o efeito do diâmetro de partícula de biomassa, temperatura e quantidade de catalisador, qual melhor condição de produção de *biochar* e gerar um modelo matemático e superfície de resposta em relação às variáveis estipuladas;
- Definir os grupos funcionais e ligação orgânicas presentes e quebradas através da análise espectroscópica de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do *biochar* de melhor rendimento em comparação ao RLC;
- A partir da Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS), quantificar e qualificar compostos inorgânicos presentes no RLC e no *biochar* de melhor rendimento e definir a contribuição dos compostos no processo de adsorção;
- Evidenciar a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a presença de poros no *biochar* produzido pela pirólise catalítica e compará-lo com o *biochar* produzido sem catalisador;
- Comprovar a aplicabilidade do *biochar* para o tratamento de efluentes a partir do fenômeno de transferência de massa da adsorção, com estudos de Cinética, isoterma e termodinâmica, usando Azul de Metileno como poluente de referência.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biomassa

Define-se como biomassa o recurso renovável de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio proveniente de células vegetais e animais (Figura 1) (Peng, et al., 2014). Ao se tratar de aspectos microscópicos, a biomassa tem como predominância a celulose, hemicelulose e lignina em sua formação estrutural (Cao, et al., 2018), que são longas cadeias de polissacarídeos que se acumulam mediante à reação de fotossíntese (Eichler, et al., 2015), apresentando resistência à degradação devida à cristalinidade da celulose, hidrofobicidade da lignina e encapsulamento da celulose pela matriz lignina-hemicelulose (Morais, 2014).

Figura 1 - Visão detalhada da biomassa.



Fonte: (Spadotto, et al., 2014).

A biomassa apresenta alto valor energético, por ser uma fonte renovável de carbono. Define-se que a fotossíntese é a principal responsável produção do composto, sendo a energia solar sua fonte energética. O fenômeno promove a redução de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) em carboidratos, e reações de oxidação da água para formação de oxigênio (Ferreira, et al., 2013). A utilização da biomassa como recurso energético tem se tornado uma técnica alternativa aos combustíveis fósseis, devido a sua alta

sustentabilidade (Fahmy, et al., 2018). Em aspectos industriais, processos de degradação da mesma trazem como resultados produtos de alto poder energético, de ampla utilidade industrial e valor agregado (Peng, et al., 2014), (Eichler, et al., 2015).

Com o atual desafio estipulado pela Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2021 (COP26), indústrias de vários setores têm a missão de reduzir suas taxas de emissão de Carbono, o que implica na inibição da queima de matéria orgânica para geração de energia, principal técnica usada em usinas sucroalcooleiras, e a total independência de derivados de petróleo. Mediante a esse novo cenário, a aplicação do uso de energia renovável se torna promissora (Ferreira, et al., 2013) (Eichler, et al., 2015), além de estar fadada a ser a principal fonte energética mundial.

Perante as diferentes técnicas de geração de energia, o uso de combustíveis fósseis ainda é a mais demandada. Ao se tratar de nível mundial, 31,5%, em média, da matriz energética provém de combustíveis fósseis, enquanto somente 9,3% vem da biomassa. No Brasil, 33,1% dos recursos energéticos são de natureza petrolífera, enquanto 48,3% são de natureza renovável, dos quais 39,5% provém de derivados de cana-de-açúcar.

Diferente de outros países, o Brasil se apresenta como um dos principais investidores de energia renovável e já tem uma significativa independência de derivados de petróleo. Ao se deparar com tais números, bem como a variedade de biomassa presente no solo brasileiro, é notória possibilidade de expansão do uso da biomassa para geração de energia. Uma das consequências benéficas para esse aumento é a geração de produtos subsequentes, dando maior lucratividade aos produtores e menor impacto ambiental mediante a processos não-emissores de CO<sub>2</sub> (Brasil, 2021).

Ainda em aspectos mundiais, todos os países apresentam a capacidade de serem fornecedores de produtos provenientes de biomassa e ampliarem sua economia, diferente do petróleo que não está distribuído em todo planeta terra. A perspectiva para os próximos anos é a instalação de biorrefinarias para produção de novos produtos de química fina e combustíveis e subunidades de geração de energia, anulando a independência de derivados de petróleo (Cao, et al., 2018) (Eichler, et al., 2015). Uma justificativa para instalação dessas unidades de processo é a alta demanda de consumo de energia a qual não consegue ser suprida pelas clássicas técnicas de geração elétrica.

Outra alternativa aplicada ao uso da biomassa é o tratamento de efluentes. Até hoje, o setor industrial passa por constantes desafios no descarte de resíduos, que consequentemente abre uma demanda significativa por novas tecnologias no tratamento dos seus resíduos, devido aos graves impactos ambientais que são causados pelo descarte.

Com os avanços tecnológicos e a produção contínua de novos produtos, o tratamento de efluentes torna-se cada vez mais solicitado, já que o descarte é a primeira opção de muitas indústrias (Hori, et al., 2005), (Maffessoni, et al., 2019), (Vieira, et al., 2014)

Sendo a cana-de-açúcar uma das protagonistas da biomassa brasileira, e a indústria sucroalcooleira uma grande produtora de pontas e palhas, material rico em lignina, estima-se que o uso desse resíduo para o tratamento de efluentes seja uma via alternativa plausível, uma vez que estudos já comprovaram que o referido resíduo, e os derivados do mesmo, são ótimos agentes adsorventes (Pimentel, et al., 2018), (Silva, et al., 2007), (Brandão, 2006), além de ser uma fonte renovável de compostos fenólicos e outros compostos orgânicos em fase líquida (Tsai, et al., 2006), (Sandes, et al., 2021). Tais aplicações atendem uma demanda ambiental, energética e comercial, mostrando mais uma utilidade para o setor da cana-de-açúcar (Xu, et al., 2011)

A indústria de açúcar e álcool é setor de maior destaque no setor alimentos e geração de energia do nordeste brasileiro. No Brasil, a cana-de-açúcar tem 19,1% de contribuição na matriz energética do país (Brasil, 2021), apresentando economia plenamente estável e geradora de emprego. Sua independência energética provém do sistema de cogeração de energia (chamado de caldeira) onde as pontas e palhas descartadas em etapas do processo de fabricação, resíduo do processo de geração de açúcar e álcool e rico em lignina, são continuamente queimados (Macedo, 1992). Com os avanços tecnológicos, tornou-se possível a produção de Álcool a partir desse resíduo, popularmente chamado de Etanol 2G. Contudo, a linha de processamento do álcool de segunda geração ainda tem a formação de resíduos, os quais também são destinados à queima.

Ao fim da produção do Etanol 2G, o resíduo produzido linha de processamento apresenta um teor rico em lignina, chamado de chamado de Resíduo Lignocelulósico (RLC), o qual passa por uma etapa de briquetagem, que é a compactação do material para maior concentração energética (Arabiourrutia, et al., 2020), e finalmente a queima. Até então, esse briquete, não apresenta valor agregado no mercado, além de sua quantidade exceder a demanda da unidade, o qual com linhas alternativas de processamento pode gerar produtos de interesse ao mercado, uma vez que esses briquetes são ricos compostos orgânicos (Dias, et al., 2012).

Com a missão de reduzir as emissões de Carbono dada pela COP26, as indústrias precisam se adaptar a um novo destino para esse resíduo sem comprometer sua geração

de energia, sendo tal demanda atribuída ao setor científico da engenharia (Ferreira, et al., 2013) (Eichler, et al., 2015).

Diante da problemática de emissão de gases do efeito estufa causada por grandes países, incluindo o Brasil, vários acordos sobre o clima do planeta vêm acontecendo há mais de 20 anos. Desde então, muitas alternativas são aplicadas para redução da emissão de poluentes, o que é continuamente desafiador. Para o setor industrial, essa dificuldade é ainda maior, pois a emissão desses gases é uma consequência das etapas de seu processo. Ao passo que uma etapa emissora de gases é retirada, as fábricas não terão sua autossustentação energética. No caso das usinas produtoras de açúcar e álcool, a retirada da unidade de cogeração de energia tiraria, a independência energética de suas unidades, sendo necessário um fornecimento externo de energia, algo que é economicamente inviável.

Uma vez que a emissão de gases poluentes para atmosfera é ambientalmente inaceitável, a busca por uma nova alternativa para reutilização de resíduos provenientes da cana-de-açúcar torna-se necessária, sendo a mais promissora a pirólise catalítica. Trata-se de um procedimento termoquímico de quebra da matéria orgânica, gerador de compostos de diferentes fases de considerável valor agregado (Wu, et al., 2020), (Arabiourrutia, et al., 2020), (Cao, et al., 2018).

A implementação da pirólise tem sua viabilidade nos quesitos ambiental e energético. Seus produtos se concentram em grandes quantidades de carbono e hidrogênio, além de suas aplicações para o tratamento de efluentes.

### **3.2. Pirólise**

Define-se por pirólise o processo de degradação da matéria orgânica por transferência de energia em forma de calor (Silvério, et al., 2008). A técnica consiste na quebra da estrutura do composto, a partir de reações de eliminação simples ou de radiculares por clivagem homolítica de ligações químicas (Silvério, et al., 2008) gerando produtos de fórmulas moleculares menores nos três estados físicos da matéria (Moldoveanu, 2019): bio-gás, *biochar* (carvão) e bio-óleo (Bridgwater, 2005). O processo ocorre em altas temperaturas e a vácuo (ou em atmosfera de gás inerte), o que impede o acontecimento de reações secundárias e produtos oxigenados (Moldoveanu, 2019). Variáveis como tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento são fatores determinantes na formação do produto, uma vez que os materiais não-pirolisados podem

se interagir com os pirolisados (Sandes, et al., 2021). A Tabela 1 mostra as principais reações ocorrentes no processo de pirólise.

Tabela 1 - Reações ocorrentes no processo de pirólise

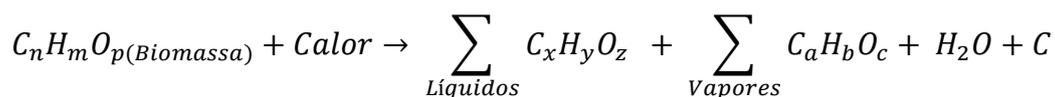
<b>Reações ocorrentes</b>	<b>Referências</b>
Eliminação $\alpha$ e $\beta$	
Fragmentação	
Rearranjo	
Oxido-redução	(Moldoveanu, 2019)
Substituição	
Adição	
Condensação de Diels-Alder	
Repolimerização	(Fahmy, et al., 2018)
Despolimerização	
Cisão aleatório de cadeia	(Silvério, et al., 2008)
Cisão de cadeia lateral	

Fonte: Autor, 2022.

Em virtude da riqueza em hidrocarbonetos, estima-se que o bio-óleo e o bio-gás gerados pela pirólise sejam uma via alternativa para obtenção de combustíveis renováveis, uma vez que a demanda energética mundial aumenta constantemente (Silvério, et al., 2008)

Entre 240 °C e 350 °C, a degradação da lignina consiste de uma etapa de grande complexidade a qual gera uma variedade de produtos, sendo o bio-óleo a sua fração mais pesada e a última a se decompor, a qual se degrada entre 280 °C e 500 °C (Vieira, et al., 2014).

No processo de pirólise, vários produtos são gerados à medida que o processo de aquecimento ocorre. Ao ver as características da matéria-prima, a decomposição é representada pela Equação 1.



Equação 1 - Equação empírica da pirólise

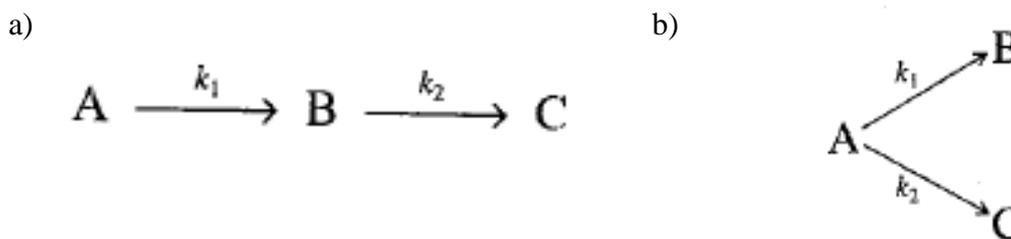
O pirolisador é o dispositivo responsável pelo processo. Os pirolisadores geralmente utilizados são os de modo contínuo e pulsado. O contínuo tem o forno (ou

microforno) pré-aquecido antes de adicionar a amostra. Já o pulsado inclui a adição de um filamento aquecido por resistência elétrica ou metal ferromagnético (Silvério, et al., 2008). Os pirólisadores mais clássicos são operados em batelada, com a biomassa adicionada ao forno antes da etapa de aquecimento. A programação (taxa de aquecimento, tempo de residência) é determinada, e a pirólise é realizada.

### 3.2.1. O Processo de Pirólise

Determinadas reações químicas podem gerar diferentes produtos mediante às condições em que elas ocorrem. A cinética química, que é um dos principais fundamentos das reações, diz que valores diferentes de velocidades específicas de reação ( $k$ ), geram diferentes produtos que podem ser obtidos em série (Figura 2a) ou em paralelo (Figura 2b).

Figura 2 - Reações para obtenção de produtos: a) em série, b) em paralelo.



Fonte: (Fogler, 2009).

A velocidade específica da reação ( $k$ ) é uma constante de proporcionalidade que relaciona a taxa de consumo de um dado reagente (ou geração de um dado produto) cuja dependência é a temperatura. Essa definição foi proposta por Arrhenius, o qual propôs a Equação 2 (Fogler, 2009), (Seader, et al., 2010).

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Equação 2 - Equação de Arrhenius

Onde:

$k$  – Velocidade específica da reação

$A$  – Fator Frequência de Arrhenius

$e$  – Número de Euler

$E_A$  – Energia de ativação

$R$  – Constante dos gases reais

$T$  – Temperatura em Kelvin

À medida que o sistema é aquecido, as reações na biomassa acontecem, já que a partir dos diferentes valores de  $k$ , mediante à variação da temperatura, formam-se diferentes produtos (Ball, 2006).

### 3.2.2. Produtos da pirólise

O processo de pirólise à vácuo tem como principais produtos: biogás, rico em metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) (Wu, et al., 2020); bio-óleo, substância líquida composta por hidrocarbonetos, álcoois, ácidos orgânicos de alta massa específica e baixo teor de enxofre (Ragauskas, et al., 2014); e o *biochar*, resíduo sólido rico em carbono, metais, materiais inertes e vidro, que é empregado como matéria-prima para produção de carvão ativado (Bridgwater, 2005) (Khan, et al., 2021), o qual tem utilidade para purificação de fluidos. O rendimento do processo sobre os produtos líquidos e sólidos obtidos, podem ser calculados pela Equação 3.

$$\%_p = \frac{m_p}{m_t} \times 100\%$$

Equação 3 - Rendimento dos produtos da pirólise

Onde:

$\%_P$  - Rendimento do processo em relação ao produto (biogás, *biochar*);

$m_p$  - Massa do produto em gramas (g);

$m_t$  - Massa da biomassa pirolisada (g).

O rendimento de bio-gás é determinado pela diferença do valor unitário pelos rendimentos de bio-óleo e *biochar*, respectivamente (Equação 4).

$$\%_{\text{Bio-Gás}} = 1 - \%_{\text{Bio-Óleo}} - \%_{\text{Biochar}}$$

Equação 4 - Rendimento de bio-gás.

Onde:

$\%_{\text{Biochar}}$  - Rendimento de *biochar*

$\%_{\text{Bio-Gás}}$  - Rendimento de bio-gás

$\%_{\text{Bio-Óleo}}$  - Rendimento de bio-óleo

$\%_P$  - Porcentagem de produtos

$\overline{D}_p$  - Diâmetro médio de Partícula de RLC

$\overline{\Delta G}$  - Variação de Energia Livre de Gibbs Molar ( $\text{J mol}^{-1}$ )

### 3.2.2.1. *Biochar*

O carvão da pirólise, também chamado de *biochar*, é um produto obtido no processo térmico de tratamento da biomassa. Sua obtenção acontece em baixas pressões, ou atmosfera inerte, e altas temperaturas num sistema batelada e adiabático. O *biochar* é um material carbonáceo, amorfo, rico em carbono pirogênico, que é uma estrutura orgânica estável e de alta recalcitrância química, o que resultada na lenta degradação no ambiente (Lehmann, et al., 2009).

O produto é de alta porosidade, de pH alcalino e grande área superficial específica. É de grande estrutura aromática com grupos carboxílicos e fenólicos. O *biochar* é estruturado por folhas cristalinas de grafeno empilhadas e ordenadas e compostos aromáticos amorfos, que podem conter heteroátomos como oxigênio, fósforo, nitrogênio e enxofre em seus anéis, o que contribui para reatividade química e heterogeneidade da superfície (Downie, et al., 2019).

O rendimento do processo para a produção de *biochar* depende das características físico-químicas da biomassa e da temperatura (Lehmann, et al., 2009). Além do mais, a temperatura em que está sendo realizada a pirólise também é determinante para produção do material (Syred, et al., 2005). A medida que se aumenta o valor da temperatura, os valores de %*Biochar* decrescem, sendo necessário um controle apurado da temperatura no processo pirolítico (Demirbas, 2004).

Dessa forma, é necessário determinar com precisão a temperatura pela qual o processo será realizado levando em conta, também, a formação de produtos com diferentes características químicas e físicas (Trugilho, et al., 2001), levando em consideração que ao elevar a temperatura haverá consequências sobre o rendimento de *biochar*.

Além das características anteriormente citadas, a porosidade do *biochar* também é um parâmetro importante para sua aplicação (Downie, et al., 2019). Sua estrutura é um resultado dos arranjos das células de origem, formando as aberturas que vão da sua superfície até o seu interior. Essa propriedade é importante para aplicações de adsorção (Brum, et al., 2008), pois favorece a descontaminação de efluentes (Dwivedi, et al., 2010).

Os carbonos aromáticos, principais componentes, tem um aumento quantitativo gradual à medida que se aquece a matéria-prima, devido ao aumento na perda de

compostos voláteis, como água, hidrocarbonetos, vapores de alcatrão, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> (Moldoveanu, 2019).

### 3.2.2.1.1. Carvão ativado

O carvão ativado é um composto sólido proveniente do *biochar*. Suas propriedades físicas têm como característica uma área superficial que pode variar entre 500 m<sup>2</sup>/g a 3000 m<sup>2</sup>/g de acordo com sua matéria-prima (Figueiredo, et al., 1998) e porosidade, enquanto as químicas têm a presença de grupos ácidos e básicos em sua superfície (Morais, 2014).

A ativação química consiste na adição de agentes ativadores de diferentes funções inorgânicas. O processo é realizado em temperaturas na faixa de 400 a 600 °C com o objetivo de se obter maior área superficial (Borges, et al., 2015). Os ativadores geralmente utilizados são NaOH, Hidróxido de Potássio (KOH), Carbonato de Potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Cabrera-Codony, et al., 2020), Ácido Clorídrico (HCl), Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Ácido Fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Cloreto de Zinco (ZnCl<sub>2</sub>), Carbonato de Sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Cloreto de Magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e Cloreto de Alumínio (AlCl<sub>3</sub>) (Morais, 2014).

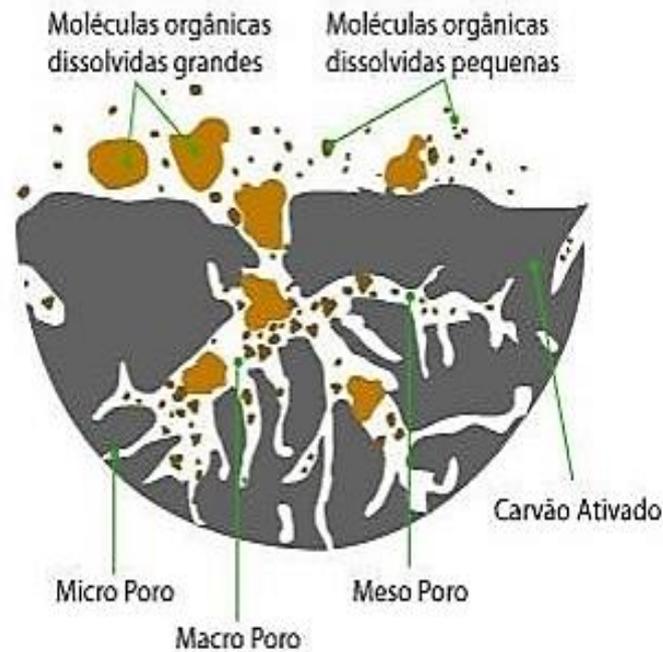
A porosidade é a principal característica física do carvão ativado (Figura 3), que é a principal característica da capacidade adsortiva do material. A vantagem do carvão está em poder se modificar quanto à textura porosa, a qual pode ser mais simples (Cabrera-Codony, et al., 2020). Os poros podem ser classificados como microporos (cavidades com diâmetro médio menor do que 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50nm) (Figueiredo, et al., 1998) (Taguchi, et al., 2005) (Seader, et al., 2010).

O controle do tamanho dos poros e a afinidade superficial são pontos importantes para a eficiência do carvão ativado, já que os adsorventes se concentram nas regiões dos poros. Os macroporos atuam no transporte do adsorbato, permitindo a difusão das moléculas até os poros menores, enquanto os mesoporos servem como sítios para condensação capilar (preenchimento completo dos poros por líquidos) (Basal, et al., 2005).

A estrutura química da superfície do carvão ativado é a principal razão da sua característica adsortiva. Heteroátomos como Oxigênio, Nitrogênio, Enxofre, Halogênios e outros são atuantes da adsorção devido às suas eletronegatividades e a presenças de elétrons livres em suas camadas de valência (Basal, et al., 2005), (Lehmann, et al., 2009) (Figueiredo, et al., 2010). Os diferentes grupos funcionais dão uma característica ácido-

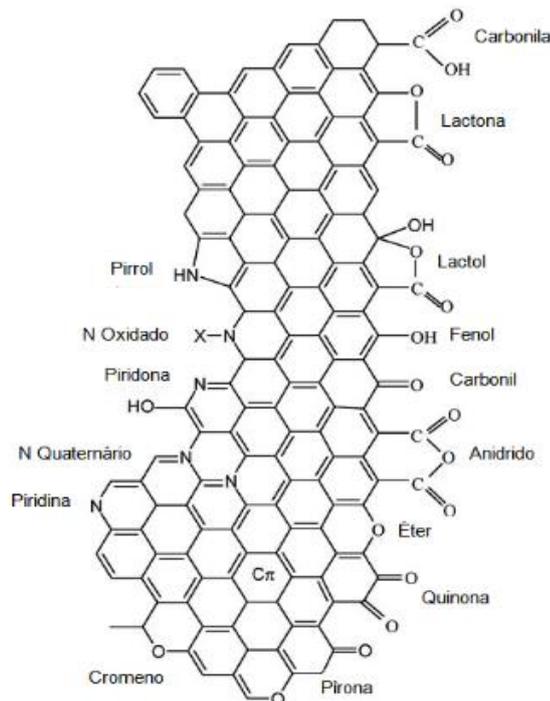
base ao carvão, sua polaridade é afetada pela estrutura dos átomos restantes, e tem um comportamento diferenciado comparado aos compostos orgânicos convencionais (Figueiredo, et al., 1998). A Figura 4 esquematiza a composição química da superfície do carbono com a predominância de compostos oxigenados e nitrogenados.

Figura 3 - Ilustração do carvão ativado



Fonte: (da Silva, 2017).

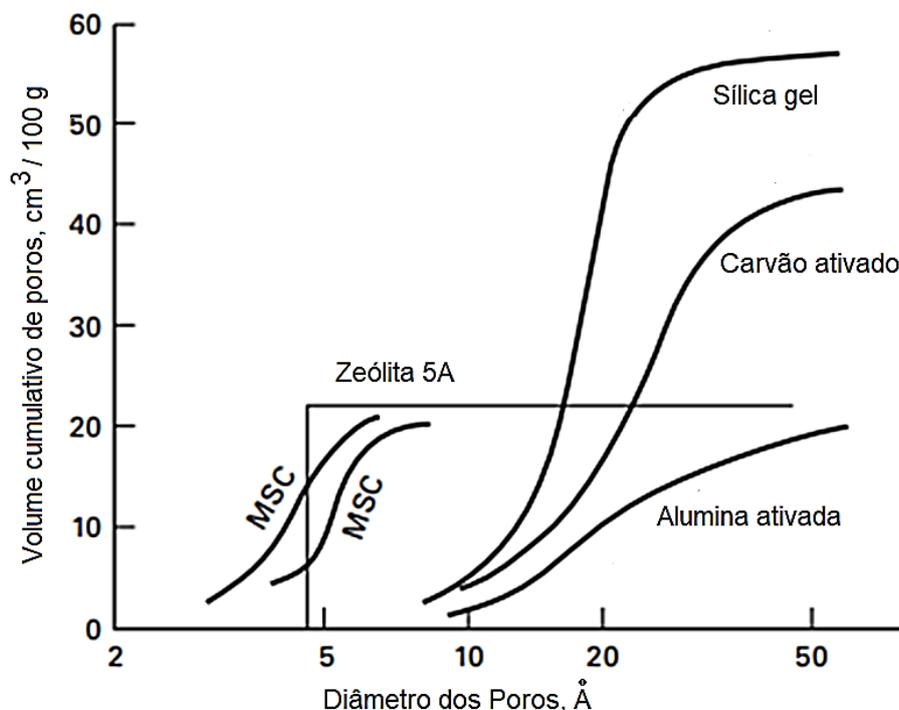
Figura 4 - Representação esquemática da superfície do carvão ativado



Fonte: (Figueiredo, et al., 2010).

Mediante à comparação com outros adsorventes, o carvão ativado apresenta vantagens por conta da sua porosidade. Além do mais, características como a hidrofobicidade faz com o que o sólido seja mais seletivo na remoção de contaminantes em solução. Tal comparação pode ser ilustrada pela Figura 5.

Figura 5 - Representação do nível de porosidade de adsorventes



Fonte: Adaptado de (Seader, et al., 2010).

Em escala industrial, o carvão ativado apresenta aplicações na separação de líquidos e gases, catálise e suporte de catalisadores, removedores de corantes, aromas, sabores e contaminantes; purificação de ar e efluentes (Figueiredo, et al., 2010); remoção de compostos orgânicos e inorgânicos; também na indústria de alimentos, farmacêutica e de produtos químicos; armazenamento de gás e remoção de Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>) e Óxidos Nitrogenados (NO<sub>x</sub>) de gases de combustão Basal, et al., 2005; Figueiredo, et al., 1998; Da Silva, et al., 2018).

### 3.2.2.2. Pirólise Catalítica

Além do processo convencional da citado anteriormente, a Pirólise Catalítica tem como diferença a adição de componente ácido, básico ou zeólita para aumento de rendimento qualitativo e quantitativo de seus produtos (Arabiourrutia, et al., 2020) (Wu, et al., 2020) (Cao, et al., 2018). Estudos mostram que a adição de catalisadores no referido

processo proporciona diferentes resultados relacionados tanto ao rendimento, quanto à variedade de produtos gerados (Peng, et al., 2014) .

Com a adição de aditivos alcalinos, tem-se as mudanças relacionadas à temperatura de degradação da biomassa, assim como formação de grupos orgânicos específicos. Ao se tratar das reações orgânicas ocorrentes na pirólise catalítica, as frequentemente recorrentes são a descarboxilação, desoxigenação, hidrogenação, isomerização, alquilação, oligomerização, ciclização, aromatização e polimerização (Arabiourrutia, et al., 2020) (Peng, et al., 2014) (Kabir, et al., 2017), tais reações favorecem a formação e compostos fenólicos e aromáticos.

A adição de catalisador em diferentes proporções atribui diferentes quantitativos em relação aos produtos da pirólise. Ao analisar os valores obtidos de *biochar* sem adição de soda, define-se que a pirólise catalítica tem o recurso favorável à formação do material (Wu, et al., 2020)(Kabir, et al., 2017). A contribuição do NaOH para pirólise também é válida para ativação do *biochar* (Morais, 2014). Essa possibilidade é passiva de ser comprovada a partir de técnicas espectroscópicas, como a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), onde as bandas geradas comprovam a formação do composto em termos de composição química (Figueiredo, et al., 1998) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que comprova a formação de poros em sua superfície (Bogner, et al., 2007).

Atribuindo a temperatura de aquecimento no processo, as reações químicas envolvidas penderão para formação de um dado produto, sendo necessário estipular condições ideais para favorecimento de *biochar*.

### **3.3. Técnicas de Caracterização da biomassa e seus produtos**

Para que os experimentos aplicados à biomassa sejam coerentes, se faz necessário a realização de análises que pré-estabelecem as condições para execução do experimento, mais especificamente, os valores do intervalo das variáveis independentes. No caso dos produtos gerados, a avaliação espectroscópica ajudará a analisar os resultados obtidos nos estudos cinéticos do processo adsorptivo.

### **3.4. Aplicação do *Biochar* na adsorção**

A adsorção é um processo de transferência de massa cujos sólidos têm a habilidade de concentrar substâncias presentes em fluidos em sua superfície, possibilitando a separação de misturas (Atkins, et al., 2012). Uma determinada amostra em solução, ao entrar em contato com um composto insolúvel de partículas rígidas suspensas, tem sua massa transferida para os poros e superfície, diminuindo sua concentração na solução. O fenômeno é favorecido à medida que a superfície externa por unidade de massa sólida foi maior. Em virtude disso, boa parte dos adsorventes apresentam alta porosidade, facilitando o acúmulo de espécies (chamada de adsorvato ou absorvato) sobre sua superfície do sólido (chamado de adsorvente ou adsorbente) (Seader, et al., 2010) (Ball, 2006).

No tratamento de efluentes, a adsorção é utilizada para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos da água em estações de tratamento. Na agricultura, essa técnica é utilizada em calagem e adubação do solo sendo o fósforo a substância adsorvida (Souza, et al., 2006), o cobre em solos argilosos (Sodré, et al., 2001), e outros metais como Alumínio, Níquel e Zinco (Mimura, et al., 2010), proporcionando uma melhor retenção de água e dos nutrientes.

Ao se tratar do tratamento de efluentes, a adsorção tem se tornado um método promissor em virtude da demanda presente no setor industrial, onde determinadas substâncias provenientes dos processos de fabricação que são descartadas nos efluentes precisam ser removidas, para que consequências socioambientais não ocorram (Cao, et al., 2018) (Brandão, 2006) (Han, et al., 2013).

No caso dos resíduos sólidos, por se tratar de aplicações de risco ambiental e de fraco valor agregado, atribui-se a produção de *biochar* como via alternativa, o qual é forte a possibilidade de aplicação na purificação de efluentes por adsorção. Com o desenvolvimento da pesquisa e a inovação, uma nova série de carvões os quais provém de diferentes tipos de biomassa vem sendo produzidos, gerando novas fontes de materiais adsorventes. Dessa forma, a avaliação da eficiência da técnica de adsorção para esses novos *biochars* define se os mesmos são viáveis para tal processo (Borges, et al., 2015) (Da Silva, et al., 2018) (Basal, et al., 2005)

#### **3.4.1. Poluentes e Corantes**

A indústria química apresenta uma demanda que ao passar dos tempos vem aumentando em função do aumento populacional. Diferentes tipos de produtos, tanto

novos, quanto melhorados, vêm sendo consumidos/usados em função de um público cada vez mais criterioso no quesito de qualidade. Dessa forma, as linhas de processamento são consequentemente adaptadas para atender tal necessidade (Cao, et al., 2018).

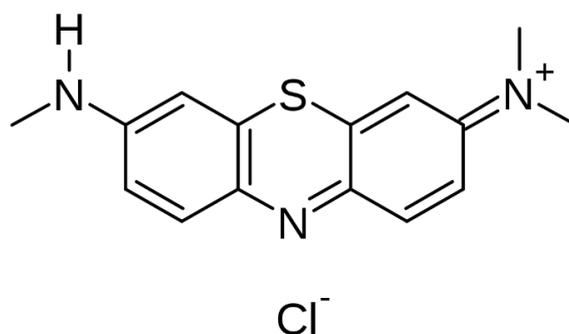
A consequência gerada pelas linhas de processamento é o descarte de resíduos, que na maioria das vezes, os efluentes são despejados em rios e afins, o que compromete a flora e fauna na região onde a unidade se instala. Mediante a essa problemática, o tratamento de efluentes torna-se a principal técnica mitigadora. Nesse caso, o uso de estações de tratamento de efluentes (ETE) são determinantes para que não haja riscos ambientais no descarte de resíduos (Tannus, 2015).

Na estação de tratamento de efluentes a etapa de adsorção é atribuída ao carvão (Brandão, 2006), (Han, et al., 2013). No entanto, atualmente com a produção de carvão proveniente de diferentes tipos de biomassa, tem-se a necessidade de avaliação da eficiência e a interação com o poluente, antes da sua aplicação em escala industrial. Nesse estudo optou-se por avaliar a eficiência do *biochar* gerado pela pirólise catalítica do resíduo lignocelulósico da produção do etanol 2G no tratamento de um efluente contendo corantes, mais especificamente o Azul de Metileno.

#### 3.4.1.1. Azul de Metileno

O Azul de Metileno (AM) (Cloreto de 3,7-bis-dimetiaminofenotiazin-5-a), Figura 6, é um composto orgânico heteroaromático facilmente solúvel, de carga descentralizada, com espectro visível que apresenta uma banda de absorção máxima em 665 nm (Almeida, 2011) (SakinOmer, et al., 2017). É usado como corante catiônico na coloração de papel, tingimento de algodões e madeira, tintura temporária (Cardoso, et al., 2009), colorações biológicas, indicação redox, detecção de detergentes aniônicos em águas, análise quantitativa de sulfetos, entre outros (Bonetto, 2016).

Figura 6 - Estrutura do Azul de Metileno



Fonte: Almeida, 2005.

Sua estrutura química lhe dá resistência à biodegradação, além de apresentar efeitos de toxicidade, causando anemia hemolítica, descamação da pele, náuseas, vômitos, dores abdominais, febre, hemólise, febre, confusão, hipotensão e cianose (Bonetto, 2016).

O AM é facilmente adsorvido por sólidos. Devido a essa característica, a substância é utilizada como modelo para avaliar a capacidade adsortiva de vários materiais provenientes de diferentes matérias-primas. Quando há resultados positivos para adsorção do AM, a aplicabilidade do adsorvente para purificação de efluentes é positiva (Han, et al., 2013) (Hong, et al., 2009) (SakinOmer, et al., 2017). Uma explicação para essa aplicação é o seu uso no setor industrial, cujo descarte acarreta problemas que comprometem o meio ambiente e o ser humano, como os problemas anteriormente citados. No aspecto químico, sua composição dá o recurso de se aglomerar em partículas também carregadas, fazendo com que apenas se adsorva na superfície do adsorvente, purificando assim o efluente (Almeida, 2005). Para o carvão, sua interação molecular é alta devido à composição orgânica, o que contribui para os processos de separação. As cadeias aromáticas presentes nas duas substâncias conseguem se interagir, ampliando assim a adsorção física do material.

### **3.5. Espectroscopia fotométrica na região do Ultravioleta Visível**

Para realizar a quantificação do material adsorvido, utiliza-se a técnica analítica instrumental de espectrofotometria. A técnica obedece a lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorvância de uma solução com sua concentração. A relação se fundamenta pelo caminho óptico percorrido por uma luz incidente de um comprimento de onda de forma diretamente proporcional. Dessa forma, uma curva analítica é montada partindo de soluções com concentrações conhecidas, as quais têm suas absorvâncias lidas por um equipamento medidor de absorvância, chamado espectrofotômetro, gerando assim uma reta (Equação 5) (Holler, et al., 2006).

$$Abs = mC + b$$

Equação 5 - Equação de Lambert-Beer

Onde:

Abs - Absorbância medida pelo espectrofotômetro num dado comprimento de onda;

C - Concentração da solução em mg/L (ou partes por milhão, ppm);

m – Constante de proporcionalidade entre a concentração do analito e intensidade do sinal de resposta do equipamento (Sensibilidade de calibração);

b – Sinal de resposta à ausência de absorbância (Sinal do branco).

e onde, m e b são determinados pelo coeficiente angular e linear da reta, respectivamente.

Com a aplicação da técnica de espectrofotometria, determinadas informações voltadas à adsorção são possíveis de serem determinadas. Com a interação entre adsorvente e adsorvato à medida do tempo, avalia-se a taxa de adsorção ocorrente no processo, chamado de cinética. Ao se tratar de estudos de equilíbrio químico, a partir da espectrofotometria define-se o perfil adsorptivo sob temperatura constante, chamada de Isoterma (Han, et al., 2013) (SakinOmer, et al., 2017).

### 3.6. Cinética de Adsorção

Dentro do contexto da química, a Cinética é uma sequência de informações voltadas para a taxa de consumo de reagente e geração de produto. Um dado reagente se converte em produto a partir de uma determinada fração de tempo, regido por uma ordem de reação ao passo que seu produto é formado. A modelagem matemática desse processo é regida pela Equação 6 (Ball, 2006) (Fogler, 2009).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha$$

Equação 6 - Equação da taxa de consumo de reagente

Onde:

$\frac{d[A]}{dt}$  - Taxa de consumo do reagente A;

[A] - Concentração de reagente;

k - Velocidade específica de reação;

$\alpha$  - Ordem da reação.

Ao se tratar de reações em equilíbrio, o valor da concentração no referido momento influenciará na taxa de consumo. Pelos princípios de Le Chatelier, sabe-se que quanto maior a quantidade de reagente, maior será a contribuição para formação de

produto até se alcançar o estado de equilíbrio químico (Ball, 2006) (Fogler, 2009). Em virtude disso, a Equação 6 torna-se.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k\{[A]_e - [A]_t\}^\alpha$$

Equação 7 - Equação da taxa de consumo de reagente em reações em equilíbrio

Onde:

$[A]_t$  – Concentração do reagente A num determinado tempo t;

$[A]_{eq}$  – Concentração do reagente A no equilíbrio.

Para o caso da adsorção, esses recursos são os mesmos, sendo a taxa de remoção de adsorvatos na fase fluida o parâmetro a ser determinado. Uma vez que o adsorvente é o componente a ser analisado, o estudo da Cinética de Adsorção tem a Capacidade adsortiva ( $q_t$ ) como variável a ser medida, a qual pode ser determinada pela Equação 8.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

Equação 8 - Capacidade adsortiva num dado tempo t.

Onde:

$C_0$  – Concentração inicial de adsorvato;

$C_t$  – Concentração de adsorvato num dado tempo t;

V – Volume da mistura adsorvente/adsorvato;

W – Massa de adsorvente.

Na cinética de adsorção ocorrem diferentes processos: a) as substâncias dos adsorvatos atingem as regiões dos macroporos até o interior do adsorvente, o que implica na variação da concentração da fase fluida, que é a transferência de massa entre essa fase e o adsorvente; b) a difusão das moléculas no fluido para os poros do adsorvente; c) a completa difusão das moléculas contidas na superfície dos poros (Nascimento, et al., 2014) (Ho, et al., 1998) (Malik, 2002) (Han, et al., 2013) (Silva, et al., 2020).

### 3.6.1. Ajustes Matemáticos

Para que haja melhor entendimento dos processos, é de extrema importância a modelagem matemática. As condições operacionais, os tipos de substâncias utilizadas, a interpretação dos resultados e a otimização de processos fazem da modelagem um dos principais recursos para Engenharia (Borba, et al., 2012).

Na adsorção é adotado um ajuste de curva para o modelo matemático de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o princípio da difusão intrapartícula de Weber-Morris (Nascimento, et al., 2014), (Ho, et al., 1998), (Da Silva, et al., 2018).

### 3.6.1.1. Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem - PPO

Tal modelo é proposto por Langergren (Nascimento, et al., 2014), o qual considera que a ordem do processo de adsorção é de ordem 1, que ao integrar a Equação 7, obedecendo as condições de contorno  $t=0, q_t = 0, t = t, q_t = q_t$  tem-se:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Equação 9 - Equação Cinética de adsorção de primeira ordem

Onde:

$k_1$  – Velocidade específica do processo de adsorção para pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  – Capacidade adsortiva no equilíbrio;

T – Tempo.

O modelo também propõe que a adsorção não apresenta dependência da quantidade de adsorvato e que a difusão externa é a característica determinante da cinética, fazendo com que as moléculas do adsorvato flua espontaneamente entre o adsorvente (Da Silva, et al., 2018) (Malik, 2002).

### 3.6.1.2. Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem - PSO

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem considera uma ordem de reação igual a 2, obtendo, após a integração da equação 9 dentro das mesmas condições de contorno usadas na pseudo-primeira ordem, a equação 10 (Nascimento, et al., 2014).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Equação 10 -Equação Cinética de adsorção de segunda ordem

Onde:

$k_2$  – Velocidade específica do processo de adsorção para pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Para o modelo de pseudo-segunda ordem define-se que o fenômeno de adsorção depende da quantidade da substância retida no adsorvente e da capacidade adsortiva no equilíbrio (Da Silva, et al., 2018) (Ho, et al., 1998) (Dwivedi, et al., 2010).

### 3.6.1.3. Modelo Cinético de Weber-Morris

A modelagem matemática proposta por Weber e Morris para cinética de adsorção parte da ideia de que a difusão intrapartícula é o fator determinante para o fenômeno. Essa propriedade é proporcional à raiz quadrada do tempo do processo, sendo assim gerada a Equação 11.

$$q_t = K_d t^{0,5} + C_d$$

Equação 11 - Modelo matemático de Weber-Morris para Cinética de adsorção

Onde:

$K_d$  – Coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ );

$C_d$  – Constante de resistência difusiva ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Os parâmetros de Weber-Morris ( $K_d$  e  $C_d$ ) podem ser determinados pela análise gráfica de  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ . Contudo, a transferência de massa ocorrente durante o processo gera diferentes comportamentos no gráfico, o que conseqüentemente é plotada uma determinada quantidade de segmentos de reta até que uma linha horizontal seja formada (momento do equilíbrio). Os resultados qualitativos obtidos pela determinação dos coeficientes da curva, atribuem diferentes comportamentos ao fenômeno: Para  $C_d$  igual a zero, define-se que há uma difusão intraporto contra a adsorção; para  $C_d$  diferente de zero, tem-se uma difusão intrafilme de espessura atribuída ao coeficiente linear contra a adsorção (Nascimento, et al., 2014) (Da Silva, et al., 2018) (Malik, 2002).

### 3.7. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é uma característica do adsorvente que define seu comportamento adsorptivo mediante um determinado adsorbato. Os modelos de adsorção frequentemente utilizados são os formulados por Langmuir e Freundlich (Hong, et al., 2009) (Seader, et al., 2010), os quais comprovam se adsorção se adequa aos perfis de irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não favorável (Figura 7) (Ball, 2006).

Tal estudo parte da capacidade adsorptiva no equilíbrio ( $q_e$ ) do adsorvente em função da concentração determinada no equilíbrio (Equação 12) (Dwivedi, et al., 2010).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

Equação 12 – Cálculo da Capacidade adsorptiva

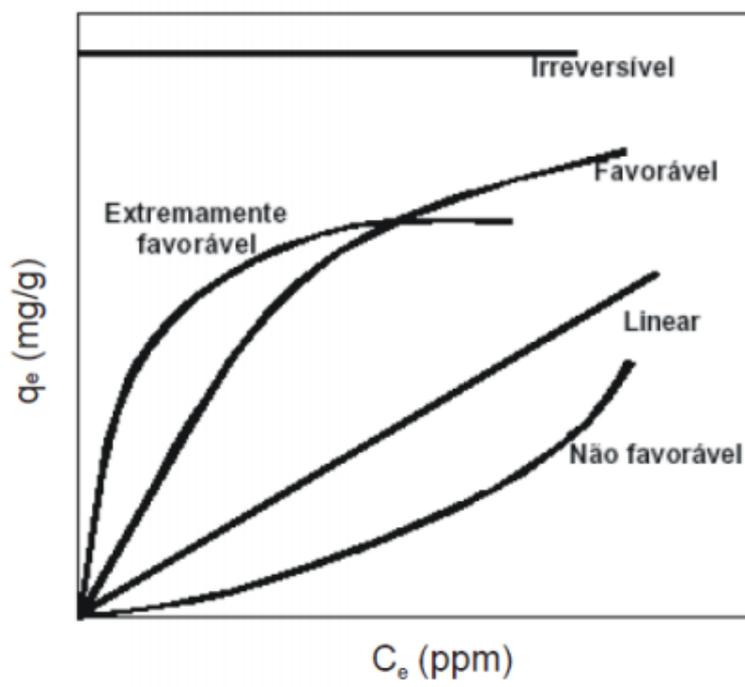
Onde:

$q_e$  – Capacidade adsortiva no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  – Concentração de Adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Um processo de adsorção irreversível tem quantidade de substância adsorvida constante mediante a concentração no equilíbrio. A adsorção extremamente favorável tem um comportamento não-linear quanto à relação adsorvido/concentração, sendo inicialmente a quantidade de material adsorvido maior do que a final. A adsorção favorável tem a mesma definição que a extremamente favorável, mas de forma menos intensa. A adsorção linear tem os parâmetros adsortivos relacionados de modo que formam uma reta. Para o caso da adsorção não-favorável, tem-se uma definição análoga à favorável, só que de forma inversa aos parâmetros adsortivos. A partir do procedimento experimental, define-se em qual perfil o adsorvente se adequa, conforme Figura 7 (Nascimento, et al., 2014) (Han, et al., 2013) (Basal, et al., 2005) (Brandão, 2006) .

Figura 7 - Tipos de Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptador de (McCabe, et al., 2005).

### 3.7.1. Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir parte do pressuposto de que o adsorvente apresenta um número definido de sítios, os quais têm energias equivalentes e as moléculas do adsorbato não se interagem entre si; a adsorção ocorre em uma monocamada; e que

cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (Seader, et al., 2010) (McCabe, et al., 2005).

Dentro dessas definições, é possível montar a análise quantitativa do processo, a partir da Equação 13.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 13 - Equação da Isoterma de Langmuir

Onde:

$K_L$  – Constante de interação de Langmuir ( $L g^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$  – Capacidade adsortiva máxima ( $mg g^{-1}$ );

Para prever a forma da isoterma de adsorção, determina-se o Fator de Separação ( $R_L$ ), Equação 14. Esse parâmetro determina o favorecimento da adsorção. Quando  $R_L > 1$ , tem-se uma adsorção Desfavorável; quando  $R_L = 1$ , a adsorção é linear; favorável quando  $0 < R_L < 1$ ; e uma adsorção irreversível quando  $R_L = 0$  (Nascimento, 2014) (Silva, et al., 2020) (Han, et al., 2013) (Dwivedi, et al., 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{max}}$$

Equação 14 - Equação do Fator de Separação

### 3.7.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich admite que exista uma distribuição entre os sítios ativos em escala logarítmica, não existindo interação entre as moléculas de adsorvato. Também se considera que o processo de adsorção acontece em multicamadas (Seader, et al., 2010) (Han, et al., 2013) (Dwivedi, et al., 2010). O  $q_e$  é calculado pela Equação 15.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Equação 15 - Equação da Isoterma de Freundlich

Onde:

$K_F$  – Constante de Freundlich ( $mg^{\frac{n-1}{n}} L^{\frac{1}{n}} g^{-1}$ );

$n$  – Parâmetro empírico de Freundlich

### 3.7.3. Isoterma de Sips

O estudo da isoterma de adsorção proposta por Sips (1948) parte do pressuposto da combinação das definições feitas por Freundlich e Langmuir (Sips, 1948). A isoterma considera os efeitos interativos do adsorvato com a heterogeneidade do adsorvente (Tóth, 2001) (Dwivedi, et al., 2010), além de definir que a energia de adsorção se encontra principalmente nos sítios da superfície catalítica (Sips, 1948).

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{K_s C_e^\gamma}{1 + K_s C_e^\gamma}$$

Equação 16 - Equação da Isoterma de Sips

Onde:

$K_s$  – Constante de Equilíbrio de Sips ( $L \text{ mg}^{-1}$ );

$\gamma$  – Parâmetro empírico de heterogeneidade.

Pra baixos valores de concentração, a equação se reduz à Equação 15, o que não pode ser considerado para valores maiores de  $C_e$ , sendo assim aplicada a Equação 16. Em termos quantitativos, uma vez que  $K_s$  e  $C_e$  tendem a zero, a Equação 15 se reduz ao modelo de Freundlich e seus fundamentos. Para  $\gamma = 1,0$  o modelo de Sips se reduz aos fundamentos de Langmuir (Dwivedi, et al., 2010).

### 3.7.4. Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson tem como definição a quantificação da capacidade adsortiva de um dado material em função de uma ampla faixa de concentração. O conceito parte de uma junção dos modelos de Langmuir e Freundlich, o que conseqüentemente possibilita a aplicação do modelo para sistemas homogêneos e heterogêneos (Nascimento, et al., 2014) (Oliveira, et al., 2021). A equação referente a esse modelo é:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{n_{RP}}}$$

Equação 17 - Equação da Isoterma de Redlich-Peterson

Onde:

$K_{RP}$  – Constante de Redlich-Peterson;

$a_{RP}, n_{RP}$  – Parâmetros empíricos de Redlich-Peterson.

Para  $n_{RP}$  igual a 1,0, a equação se reduz ao modelo de Langmuir. Já para valores muito maiores de  $a_{RP}C_e^{n_{RP}}$ , o modelo comporta-se igual ao de Freundlich (Dwivedi, et al., 2010), (Nascimento, et al., 2014).

### 3.8. Termodinâmica de adsorção

As propriedades termodinâmicas são fundamentais para o quantitativo energético de processos físico-químicos e suas características como direcionamento do fluxo de energia em função da transferência de massa e a determinação da espontaneidade do fenômeno. Ao se tratar das suas variáveis (temperatura, pressão e volume), as quais são possíveis de serem manipuladas em laboratório, torna-se possível quantificar as variações de entalpia molar ( $\overline{\Delta H}$ ), entropia molar ( $\overline{\Delta S}$ ) e energia livre de Gibbs molar ( $\overline{\Delta G}$ ). Ao tomar a temperatura como principal variável, uma vez que todas as propriedades termodinâmicas a tem como variável independente, os estudos da Isoterma de adsorção (3.7) determinam tais propriedades. Os valores obtidos das constantes de equilíbrio e suas respectivas temperaturas são aplicados na equação de Van't Hoff (Equação 18), e a partir de um ajuste de curva, determina-se  $\overline{\Delta H}$  e  $\overline{\Delta S}$ , e a partir da equação fundamental da Energia Livre de Gibbs (Equação 19) determina-se o  $\overline{\Delta G}$  (Tahir, et al., 2003), (Nascimento, et al., 2014), (Hong, et al., 2009) (Oliveira, et al., 2021).

$$\ln K_e = -\frac{\overline{\Delta H}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\overline{\Delta S}}{R}$$

Equação 18 - Equação de Van't Hoff

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta H} - T\overline{\Delta S}$$

Equação 19 - Equação fundamental da Energia Livre de Gibbs

Onde:

$\overline{\Delta G}$  - Variação de Energia Livre de Gibbs Molar (J mol<sup>-1</sup>);

$\overline{\Delta H}$  - Variação de Entalpia Molar (J mol<sup>-1</sup>);

$\overline{\Delta S}$  - Variação de Entropia Molar (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Uma vez que  $\overline{\Delta H}$  apresentar um valor negativo, define-se que o processo fornecerá energia em forma de calor para o ambiente o qual se encontra, sendo o contrário para valores positivos. Os valores de  $\overline{\Delta S}$  implicam na dispersão da energia do sistema. Os

valores negativos para  $\overline{\Delta G}$  determinam que o processo na dada temperatura será espontâneo, não sendo necessário atribuir nenhum outro tipo de energia ao sistema para que este se realize.

Uma vez que o processo de adsorção apresentar valores negativos para  $\overline{\Delta H}$  e  $\overline{\Delta G}$  define-se que o processo é passivo de ser aplicado, pois não dependerá de outras fontes de energia para ser realizado, além de comprovar sua eficácia na descontaminação de efluentes (Atkins, et al., 2012), (Castellan, 1986).

Uma vez que o Azul de Metileno é um composto de alta solubilidade (SakinOmer, et al., 2017), e o carvão ativado deve apresentar quantidade significativa de poros para ser considerado como eficiente (Cabrera-Codony, et al., 2020), estima-se que haja um processo de adsorção favorável, ou seja, com valores negativos para  $\overline{\Delta H}$  e  $\overline{\Delta G}$  (Hong, et al., 2009) (Han, et al., 2013).

### 3.9. Análise Estatística

Para validação dos métodos aplicados, tanto aqueles referentes à Cinética, quanto à Isoterma e Termodinâmica de adsorção, determinados parâmetros estatísticos de avaliação devem ser determinados. Para cada um deles, é atribuído um intervalo número que deve ser obedecido e assim dar confiabilidade à análise realizada (Holler, et al., 2006) (Oliveira, et al., 2021). São eles, o Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (Equação 20), Desvio Padrão Médio (DPM) (Equação 21), e Coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajus}$ ) (Equação 22), A soma dos quadrados dos resíduos (RSS) (Equação 23) e o Critério de Informação de Akaike (AIC) (Equação 24).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - \bar{y}_i^{exp})^2}$$

Equação 20 - Coeficiente de Determinação

$$DPM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i^{exp} - y_i^{cal}}{y_i^{cal}} \right|$$

Equação 21 - Desvio Padrão Médio

$$R_{ajus}^2 = 1 - \left[ \frac{n-1}{1 - (n_p + 1)} \right] (1 + R^2)$$

Equação 22 - Coeficiente de Determinação Ajustado

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2$$

Equação 23 - Soma dos Quadrados Residuais

$$AIC = n \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{cal} - \bar{y}_i^{exp})^2}{N} \right) + 2n_p + \left[ \frac{2n_p(n_p + 1)}{n - (n_p + 1)} \right] (1 + R^2)$$

Equação 24 - Critério de Informação de Akaike

No contexto matemático,  $y$  é atribuído como variável dependente da análise, o qual será substituído por  $q_t$  e  $q_e$  nos cálculos acima. Para que a análise seja válida, o valor de  $R^2$  deverá ser maior do que 0,95; DPM e RSS os menores possíveis, enquanto o  $R_{ajus}^2$  serve para melhor qualidade da análise. Ao se tratar do AIC, os modelos matemáticos propostos são comparados, sendo o mais ajustado aquele que tiver menor valor.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O referente trabalho apresenta uma metodologia de pirólise catalítica, utilizando o RLC como biomassa, sendo realizada a análise de TGA para determinar a temperatura de degradação. Além da pirólise, técnicas de caracterização de FTIR foram realizadas ao RLC e seus respectivos biocarvões gerados com a finalidade de qualificar e quantificar os compostos, possibilitando atribuir aplicações industriais e comerciais. No experimento da Pirólise Catalítica foram modelados mediante a um Planejamento  $3^k$ , onde três variáveis foram usadas para análise estatística: Diâmetro médio de Partícula de Biomassa ( $\overline{D_p}$ ), Temperatura (T), Percentual adicional de NaOH ( $p_{NaOH}$ ) (Wu, et al., 2020) (Sandes, et al., 2021) (Demirbas, 2004) (Trugilho, et al., 2001).

#### **4.1. Análise Termogravimétrica do Resíduo Lignocelulósico**

As Técnicas termo-analíticas são proveniente de uma sequência de análises mediante às variações de temperatura em função do tempo. Essas técnicas analíticas são: Análise termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivativa (DTG), Calorimetria Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) (Yang, et al., 2018). A TGA consiste na determinação da massa da amostra à medida que é realizado o processo de aquecimento. O decréscimo da massa se deve à perda de voláteis, reação de pirólise e perda de umidade. As condições ambientes podem ser de atmosfera inerte ou oxidante, sendo possível obter informações quanto à porcentagem de umidade, cinzas, voláteis e estabilidade térmica.

No caso do RLC, a temperatura de degradação tem valor aproximado de 350°C (Sandes, et al., 2021), o qual pode apresentar variação com a adição de NaOH em virtude das interações (Wu, et al., 2020). Ao passo que a adição de catalisador implica em outros tipos de reações químicas (Arabiourrutia, et al., 2020), (Peng, et al., 2014) (Kabir, et al., 2017), o aquecimento da biomassa provocará essas reações, contribuindo assim para decomposição da amostra.

A técnica de TGA foi realizada pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), realizada num equipamento Shimadzu, DTG-60H. Para analisar o efeito do NaOH na degradação da biomassa, o mesmo foi adicionado ao RLC em quantidade relativas de 0,25, 0,63 e 1,00 à massa do resíduo (Wu, et al., 2020) (Peng, et al., 2014). A degradação da biomassa foi avaliada à medida que a mesma era aquecida até 800°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte (gás Nitrogênio) (Sandes, et al., 2021) (Yang, et al., 2018) (Stefanidis, et al., 2014).

#### **4.2. Planejamento Experimental**

A partir dos resultados e na discussão abordada na Análise Termogravimétrica do Resíduo Lignocelulósico, foram determinados os valores de 400°C, 500°C e 600°C, respectivamente, para variável independente de temperatura. Ao considerar a influência do NaOH na geração dos produtos da pirólise, um adicional de soda de 25,0%, 63,0% e 100,0% em relação ao RLC para análise de efeito (Wu, et al., 2020). Considerando o diâmetro da partícula na degradação da biomassa (Demirbas, 2004), foi atribuída uma faixa de 100,0 µm, 200,0 µm e 300,0 µm para o diâmetro médio das amostras a serem pirolisadas.

Com base nos limites estipulados para as variáveis, um planejamento experimental  $3^k$  foi elaborado com a finalidade de investigar a influência dos parâmetros de diâmetro médio da partícula de RLC ( $\overline{D}_P$ ), Temperatura (T) de aquecimento e Percentual Adicional de Hidróxido de Sódio ( $p_{NaOH}$ ) em relação ao quantitativo e qualitativo do *biochar* (Tabela 2).

Tabela 2 - Dados experimentais do processo de Pirólise

$\overline{D}_P$ ( $\mu\text{m}$ )	$p_{NaOH}$	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>100,0</b>	0,25	400,0
	0,25	500,0
	0,25	600,0
	0,63	400,0
	0,63	500,0
	0,63	600,0
	1,00	400,0
	1,00	500,0
	1,00	600,0
<b>200,0</b>	0,25	400,0
	0,25	500,0
	0,25	600,0
	0,63	400,0
	0,63	500,0
	0,63	600,0
	1,00	400,0
	1,00	500,0
	1,00	600,0
<b>300,0</b>	0,25	400,0
	0,25	500,0
	0,25	600,0
	0,63	400,0
	0,63	500,0
	0,63	600,0
	1,00	400,0
	1,00	500,0
	1,00	600,0

Fonte: Autor, 2021.

### 4.3. Pirólise Catalítica

Para etapa de Pirólise Catalítica foi utilizado NaOH da marca Neon foi utilizado como obtido comercialmente, pelo Laboratório de Sistema de Separação e Otimização (LASSOP), o referido experimento foi realizado. Para análise do  $\overline{D}_P$  sobre o  $p_{NaOH}$

(Demirbas, 2004), o RLC bruto foi separado por peneiras granulométricas nas faixas apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Faixa granulométrica de RLC.

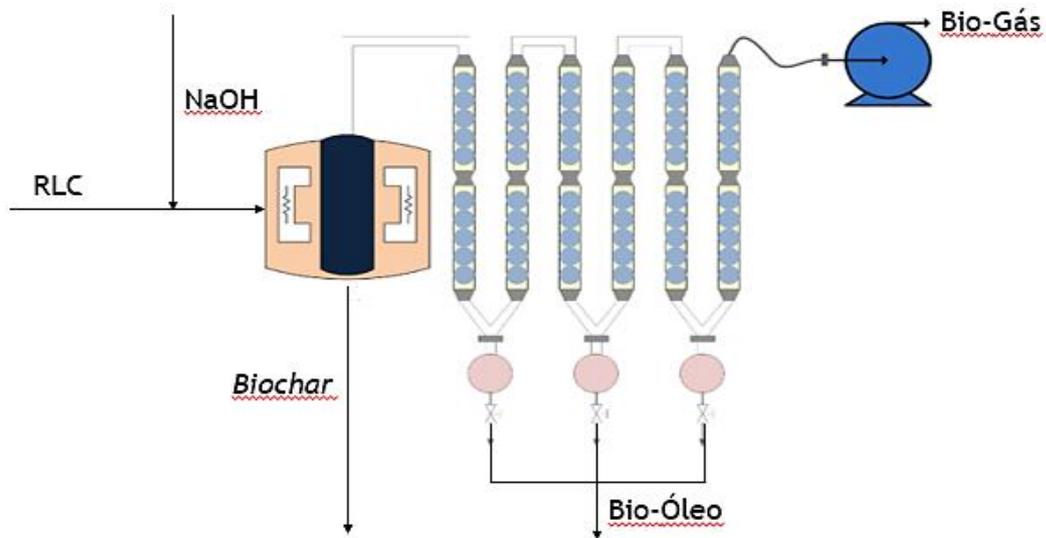
<b>Faixa (Mesh)</b>	<b>Dp (mm)</b>
115-200	100,0
60-100	200,0
42-60	300,0

Fonte: Autor, 2022.

O mesmo material foi aquecido em estufa a 100°C por 7 horas, para que não houvesse interferências da umidade nos experimentos. Em seguida, 50,0g de RLC seco foram misturados com NaOH em quantidades relativas de 0,25, 0,63 e 1,00 em relação à massa de resíduo (Wu, et al., 2020), de acordo com o planejamento experimental proposto (Tabela 2). O processo de mistura aconteceu de forma manual após a pesagem do catalisador, antes da amostra ser inserida no reator. Também foi realizada uma pirólise sem adição para comparações subsequentes.

O processo de pirólise, ilustrado na Figura 8, ocorreu no reator Jung/LT6 conectado a um forno tubular, aquecidos por uma resistência elétrica. Um controlador de temperatura foi conectado ao forno para manter o experimento nas temperaturas planejadas, sob uma taxa de aquecimento de 50°C/min. O sistema também é composto por condensadores conectados a dois balões de fundo de redondo e três bicos, os quais são responsáveis pela condensação dos vapores. Os mesmos condensadores são conectados a um banho termostático Tecnal TE-184, que transporta água a 4,0°C para resfriamento dos produtos. O vácuo foi realizado por uma bomba Faren 089, o qual manteve o sistema sob vácuo (pressão negativa de 20,0kPa). Os experimentos tiveram um tempo de residência de 90 minutos. A massa dos *biochar* produzidos foram medidas, determinando assim os valores de  $p_{NaOH}$  a partir da Equação 3 (Sandes, et al., 2021) (Wu, et al., 2020) (Oliveira, et al., 2021). Os *biochars* que apresentaram maiores rendimentos foram selecionados para os testes de adsorptivos.

Figura 8 - Ilustração do Processo de Pirólise



Fonte: (Sandes, et al., 2021)(adaptado).

#### 4.4. Caracterização do RLC e Biochar

Para melhor entendimento do efeito da pirólise no RLC, a referida biomassa e os *biochars* de melhor rendimento, foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, EDS e MEV.

##### 4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier –

##### FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, em inglês) é uma técnica analítica voltada para caracterização de grupos funcionais de amostras. A análise consiste na variação das distâncias percorridas pelos feixes de radiação eletromagnética, as quais sofrem interferências construtivas e destrutivas num detector. Para obtenção da região do espectro, utiliza-se um sensor de reflectância total atenuada (ATR, em inglês). O resultado é um interferograma cujos dados são convertidos em padrões espectroscópicos pela Transformada de Fourier, um cálculo matemático responsável pela conversão da distância do comprimento óptico em frequência de radiação.

A referida análise foi realizada pelo Laboratório de Caracterização de Microscopia de Materiais (LCMMat), onde foi utilizado o equipamento SHIMADZU FTIR IR-Prestige-21. A varredura abrangeu um intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , por

Transformada de Fourier, utilizando o sensor ATR (Basal, et al., 2005) (Figueiredo, et al., 2010) (Rodrigues, et al., 1998) (Rodrigues, et al., 2020).

#### **4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica analítica voltada à análise superficial de amostras, que visa a sua resolução em níveis microscópicos. O procedimento experimental consiste na utilização de uma sonda fina de elétrons focada na substância a ser analisada, a qual é escaneada ao longo de um padrão de linhas paralelas. Os sinais de detecção proveniente do impacto da incidência de elétrons, geram uma imagem tridimensional, mostrando a estrutura geométrica da amostra (Bogner, et al., 2007). A aplicação da técnica de MEV para avaliação de *biochars* determina a presença de poros em suas superfícies (Basal, et al., 2005), (Figueiredo, et al., 1998).

As análises de MEV foram realizadas no Instituto Federal de Alagoas (IFAL), no equipamento TecScan, modelo Vega 3, com o metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701. O processo de metalização durou 6 minutos com alvo de ouro em corrente elétrica de 10,0 mA (Bogner, et al., 2007) (Basal, et al., 2005) (Figueiredo, et al., 1998) (Cabrera-Codony, et al., 2020) (Taguchi, et al., 2005).

### **4.5. Estudo de adsorção**

Para avaliar a capacidade do carvão de reter os compostos de Azul de Metileno em solução, o *biochar* que apresentou melhor rendimento na Pirólise, foi selecionado para o estudo adsorptivo.

#### **4.5.1. Pré-tratamento do *biochar***

A fim de remover todo o NaOH residual do *biochar*, as amostras foram misturadas com água destilada e agitadas por 30 minutos, sendo em seguida determinado o pH da solução. Foi também realizado esse procedimento com uma amostra de carvão que foi preparado sem o catalisador, e o pH da amostra de carvão que não apresentava fração de NaOH foi tomado como referência para o processo de ajuste das amostras fracionadas. Após a agitação, as amostras que não tiveram seu pH equivalente à não fracionada foram novamente misturadas com água destilada até seu ajuste (Nascimento, et al., 2014) (Ahmed, et al., 2016) (Jimenez, et al., 2004). Para reduzir a perda de massa no processo, ao fim da agitação a mistura foi filtrada e o conteúdo presente no filtro foi adicionado ao

recipiente para nova lavagem. Ao chegar no pH apropriado, o *biochar* passou por um processo de secagem em estufa até total remoção da água, sendo realizados os experimentos de Cinética de adsorção e Isoterma de adsorção em seguida.

#### **4.5.2. Cinética de adsorção**

Foram adicionados respectivos 50,0 mg de carvão em 13 erlenmeyers, os quais foram adicionados 100,0 mL de AM 15,0 ppm. As amostras foram postas no agitador Shaker SL 222 a 140, rpm de rotação, sendo cada erlenmeyer retirado do equipamento após os tempos pré-determinados, e em seguida as amostras foram centrifugadas no equipamento Solab SL-700 a 3000 rpm de rotação, para separação do carvão. Após a separação as amostras tiveram suas absorbâncias lidas num comprimento de onda de 665 nm pelo espectrofotômetro Phox SP-V3210 e a concentração final de AM determinada pela equação gerada pela Curva de Calibração (Equação 28). A partir dos valores da concentração do AM no referido tempo de amostragem foi calculado  $q_t$  de cada amostra, a partir da Equação 8, e assim aplicado os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (Equação 9), pseudo-segunda ordem (Equação 10) e Weber-Morris (Equação 11) (Oliveira, et al., 2021). O mesmo procedimento foi realizado com o *biochar* sem adição de catalisador, para análises comparatórias. Os dados obtidos pelos ajustes matemáticos foram analisados em função da análise estatística proposta em 3.9.

#### **4.5.3. Isoterma de adsorção**

Foram adicionados 50,0 mg (W) de *biochar* em 13 erlenmeyers, os quais foram adicionadas soluções de AM em concentrações de 1,0 a 12,0 e 15,0 ppm. As amostras foram colocadas num agitador Shaker SL 222 incubador por 180 minutos (Han, et al., 2013) (Hong, et al., 2009) a 40 °C e 1400 rpm de rotação. Em seguida, as amostras foram transferidas para tubos de falcon para centrifugação. O processo de centrifugação foi realizado na centrífuga Solab, SL-700 a 3000 rpm, para que todo o carvão fosse depositado no fundo do recipiente. Em seguida foi medida a absorbância das amostras no espectrofotômetro Phox SP-V3210 configurado para um comprimento de onda de 665nm, sendo a sua concentração determinada pela equação gerada pela Curva de Calibração (Equação 28) e valor de  $q_e$  determinado pela Equação 12. O gráfico da isoterma de adsorção foi plotado para avaliação do comportamento adsorptivo do *biochar*. O procedimento experimental foi novamente realizado em temperaturas de 50°C e 60°C.

Assim como na Cinética de Adsorção, foi realizada o procedimento de Isoterma de Adsorção para o *biochar* produzido sem catalisador.

Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 13), Freundlich (Equação 15), Sips (Equação 16) e Redlich-Peterson (Equação 17), a fim de determinar qual fenômeno físico o *biochar* tem maior tendência a obedecer (Oliveira, et al., 2021) (Nascimento, et al., 2014) (Dwivedi, et al., 2010), seguindo os parâmetros estatísticos.

#### **4.5.4. Termodinâmica de Adsorção**

A partir dos dados obtidos pela Isoterma de Adsorção, as constantes de Equilíbrio dos modelos matemáticos propostos foram adaptadas ao ajuste de curva referente à Equação de Van't Hoff (Equação 18). Seguindo o que foi proposto em 3.8, as variáveis termodinâmicas de cada modelo foram determinadas, os quais seus valores e os parâmetros estatísticos foram utilizados para validar qual método de preparação do *biochar* foi o mais eficiente (Hong, et al., 2009) (SakinOmer, et al., 2017) (Han, et al., 2013).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

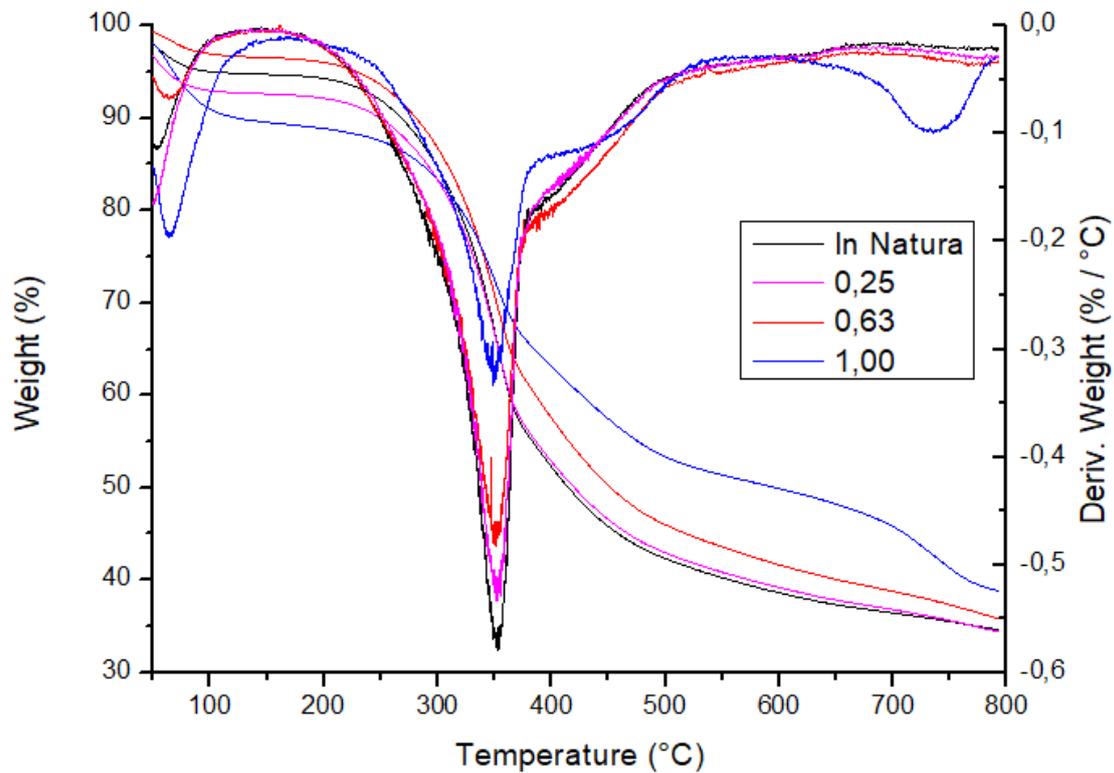
### **5.1. Análise Termogravimétrica do Resíduo Lignocelulósico**

A análise termogravimétrica presente na Figura 9 mostrou que o RLC permanece com temperatura de degradação por volta dos 360°C (Sandes, et al., 2021) mesmo com a adição de NaOH.

Visando analisar o efeito catalítico do NaOH e também suas interações com a lignina, uma vez que a adição de outros componentes em quantidades distintas atribui mudanças significativas na degradação da biomassa, os resultados referentes ao RLC nas proporções de NaOH estipuladas no Planejamento Experimental também foram analisados (Yang, et al., 2018).

A interpretação da Figura 9 define que maiores quantidades de NaOH concentram a massa no estado sólido, de modo que não haja perdas de massa ao decorrer do aquecimento, quando comparada à amostra sem soda, mostrando que a adição da base tem efeito de conservação no quantitativo de massa, a qual passando pelo processo de aquecimento acima da sua temperatura de degradação, é convertida em biochar (Wu, et al., 2020).

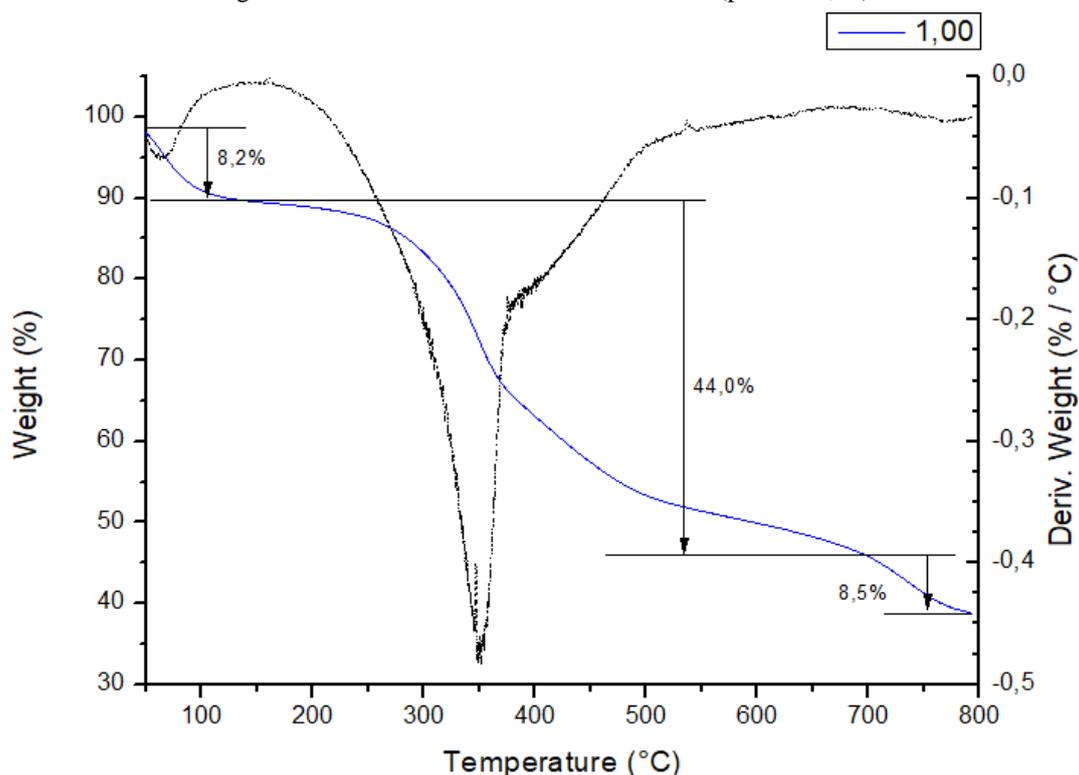
Figura 9 – Curvas de TG e DTG do RLC.



Fonte: Autor, 2021.

Apesar da adição de soda ao RLC apresentar maior conservação em massa, a temperatura de máxima degradação do composto permaneceu em 360°C (Sandes, et al., 2021). Após o momento de máxima degradação da biomassa, define-se a faixa de 400°C como ponto inicial da formação de biochar (Greenhalf, et al., 2012). A interpretação gráfica mostra que para valores de  $p_{\text{NaOH}}$  de 0,25 e 0,63 o quantitativo de massa perdida é próximo ao da amostra *in natura*, mas um menor percentual de massa perdida. Já para  $p_{\text{NaOH}}$  igual a 1,00, o quantitativo de massa existente em 400°C é bem maior (Stefanidis, et al., 2014)(Figura 10).

Figura 10 - TG e DTG da mistura RLC/NaOH ( $p_{NaOH} = 1,00$ )



Com os dados obtidos da análise termogravimétrica, foi possível determinar três zonas de perda de massa. A primeira, a qual apresenta um percentual de 8,2% de massa, o que é associado à desidratação da mistura RLC/NaOH, nos estágios iniciais do processo. Em temperaturas maiores, acima de 200°C, onde se encontra a segunda zona de degradação, 44,0% da biomassa é degradada. A maior perda de massa se deve às reações de eliminação de celulose e hemicelulose (Tsai, et al., 2006) (Sandes, et al., 2021), além das mencionadas em 3.2.2.2 devido a adição de soda, havendo predominância de compostos fenólicos e aromáticos (Arabiourrutia, et al., 2020) (Peng, et al., 2014) (Kabir, et al., 2017) (Wu, et al., 2020). Por fim, a zona de 8,5% de perda de biomassa é acarretada pelo aquecimento, o qual contribui para quebra das moléculas.

Ao analisar o intervalo de temperatura de 400°C a 500°C, a curva DTG vs. T mostra uma significativa variação da massa, sendo a amostra com  $p_{NaOH}$  igual 1,00 a que apresente menor inclinação em comparação às restantes. A observação anteriormente abordada ganha mais respaldo ao analisar as curvas de perda de massa com a temperatura. A inclinação da reta da amostra com  $p_{NaOH}$  igual a 1,00 apresenta menor declínio, além de estar numa faixa de percentual de massa maior.

A partir de 500°C as curvas de DTG vs. T mostram o início de menor inclinação, mostrando menor perda de massa. As curvas de perda de massa (*weight*) vs. T das

amostras com  $p_{\text{NaOH}}$  iguais a 0,25 e 0,63 apresentam comportamento igual à amostra in natura, distinguindo-se percentual de massa, o que é diferente para a amostra de maior quantidade de NaOH adicionada.

Ao se tratar da faixa de 500°C a 600°C as curvas DTG vs. T não apresentam variações significativas, concluindo que não há mais biomassa para se degradar. Estima-se, então, que atribuir temperaturas superiores a 600°C não haveria significância para o estudo.

Em virtude da máxima degradação da biomassa em 360°C (Sandes, et al., 2021), da variação da perda massa a partir de 400°C e da menor taxa de perda a partir de 600°C, define-se que tais valores, além da sua média (500°C), serão os atribuídos ao processo de pirólise do RLC.

## 5.2. Pirólise Catalítica

### 5.2.1. Rendimento do *Biochar*

Ao fim do processo de pirólise, o rendimento da produção do *biochar*, produto sólido da pirólise, foi calculado a partir da Equação 3 e os resultados estão apresentados na Tabela 9 para os catalisados e na Tabela 4 para os não catalisados.

Tabela 4 - Rendimento de biochar sem catalisador

$p_{\text{NaOH}}$	T	% <i>Biochar</i>
0,00	400	37,28%
0,00	500	38,13%
0,00	600	36,93%

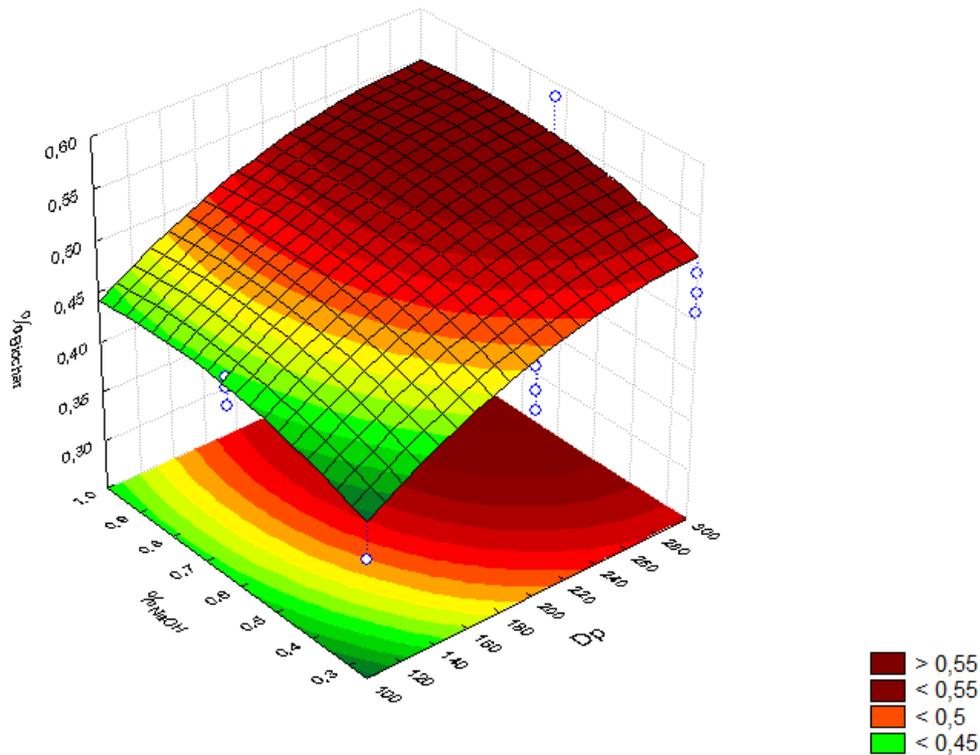
Fonte: Autor, 2022.

Os valores presentes na Tabela 4 mostram que os rendimentos de *biochar* sem catalisador apresentaram valores menores quando comparado com os catalisados. Dessa forma, é possível comprovar a contribuição do NaOH para produção do referido sólido (Wu, et al., 2020).

A partir dos dados contidos na Tabela 9 foram plotadas três superfícies de resposta nas quais são estudadas as variações de %*Biochar* em função de duas variáveis independentes, com a terceira constante (Sandes, et al., 2021)(

Figura 11, Figura 12, Figura 13). Ao fim, um modelo matemático para cada superfície de resposta foi gerado (Equação 25, Equação 26 e Equação 27).

Figura 11 - Superfície de resposta do rendimento de *biochar* em função de  $\overline{D_p}$  e  $p_{NaOH}$  à temperatura constante de 500°C.

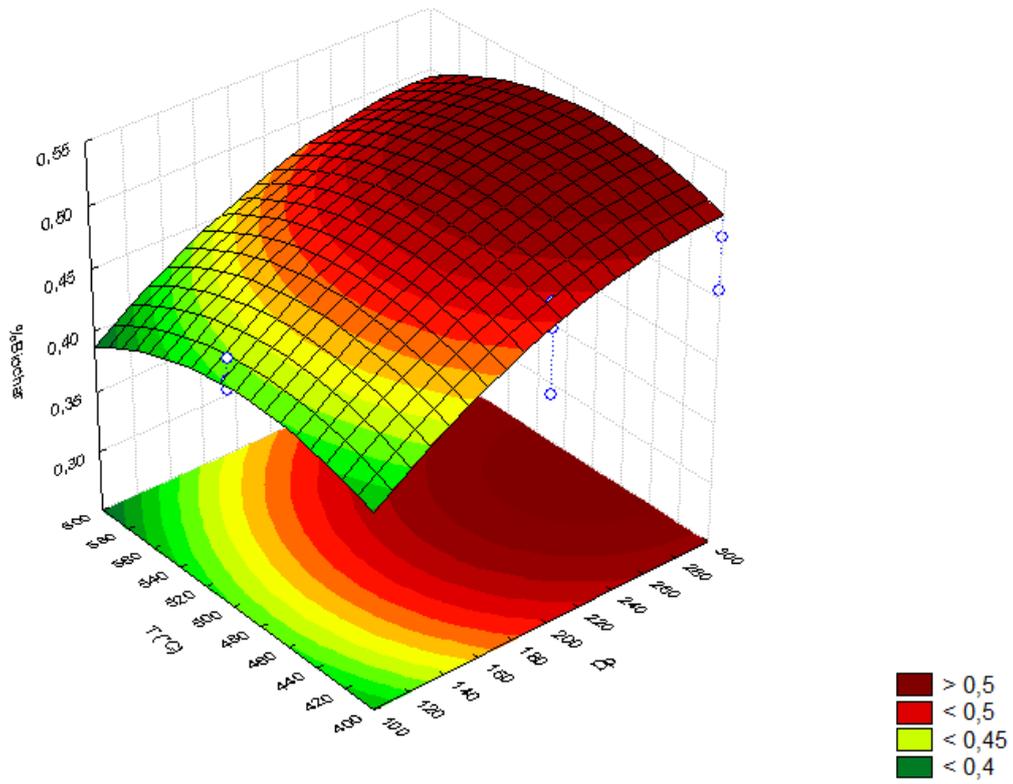


Fonte: Autor (2021).

A interpretação da superfície de resposta em função de  $p_{NaOH}$  e  $\overline{D_p}$  (

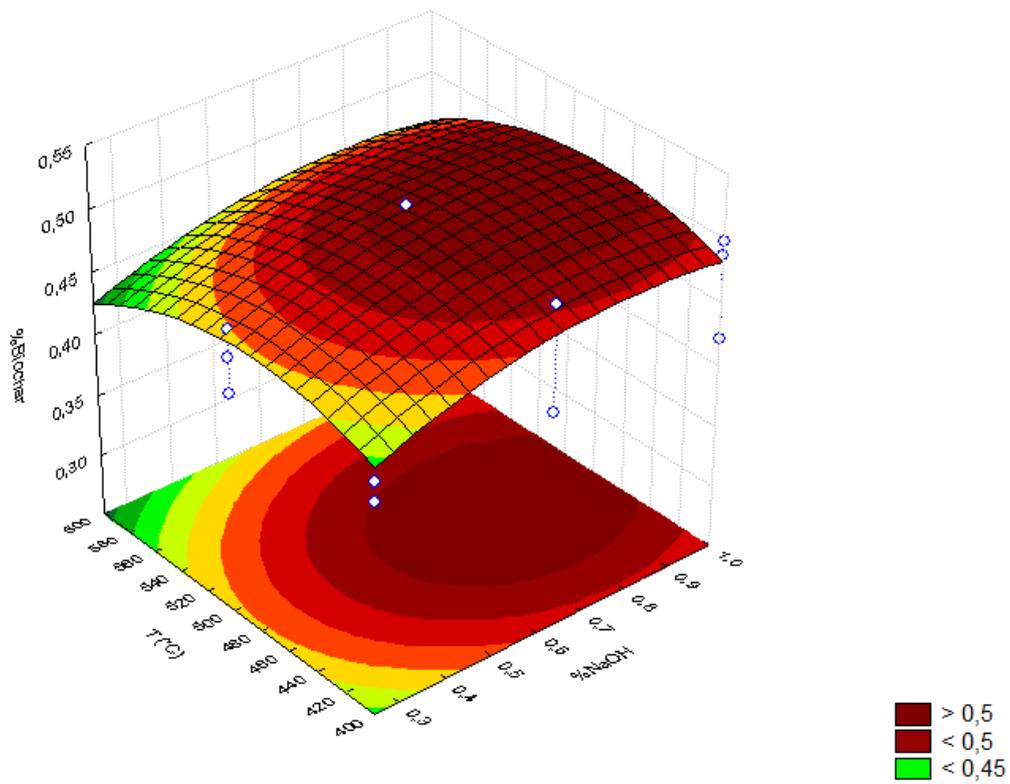
Figura 11) mostra que o %*Biochar* é favorecido com a adição de NaOH (Wu, et al., 2020) (Arabiourrutia, et al., 2020). Ao se tratar de uma biomassa com valores  $\overline{D_p}$  maiores, haverá uma resistência sobre o aquecimento (Demirbas, 2004), a qual tem contribuição com a adição de catalisador (mostrada em 5.1), de modo que a quebra das moléculas que formam bio-óleo e bio-gás ocorra em menores quantidades. Ao se tratar de tamanhos menores de RLC, define-se que a biomassa será mais eficiente no revestimento do catalisador e, junto com o aquecimento (Moldoveanu, 2019), favoreça a quebra de ligações mais fracas e a formação de compostos de menores massas molares seja favorecida. Dessa forma, haverá um favorecimento dos produtos do processo de pirólise (bio-óleo, bio-gás) (Wu, et al., 2020) (Cao, et al., 2018).

Figura 12 - Superfície de resposta do rendimento de *biochar* em função de  $\overline{D_p}$  e T à  $p_{NaOH}$  0,63.



Fonte: Autor (2021).

Figura 13 - Superfície de resposta do rendimento de *biochar* em função de T e  $p_{NaOH}$  num  $\overline{D_p}$  de 200 $\mu$ m



Fonte: Autor (2021).

$$\%_{Biochar} = -0,509 + 0,002\overline{D_p} - (2,638 \cdot 10^{-6})\overline{D_p}^2 + 0,221p_{NaOH} - 0,139p_{NaOH}^2$$

Equação 25 - Relação empírica da  $\%_{Biochar}$  em função de  $\overline{D_p}$  e  $p_{NaOH}$  sob T constante.

$$\%_{Biochar} = -0,314 + 0,221\overline{D_p} - 0,139\overline{D_p}^2 + 3,044 \cdot 10^{-3}T - 3,151T^2$$

Equação 26 - Relação empírica da  $\%_{Biochar}$  em função de  $\overline{D_p}$  e T sob  $p_{NaOH}$  constante.

$$\%_{Biochar} = -0,437 + 1,588 \cdot 10^{-3}\%_{NaOH} - 2,638 \cdot 10^{-6}\%_{NaOH}^2 + 3,044 \cdot 10^{-3}T - 3,151 \cdot 10^{-6}T^2$$

Equação 27 - Relação empírica da  $\%_{Biochar}$  em função de  $p_{NaOH}$  e T sob  $\overline{D_p}$  constante.

A análise da Figura 12 confirma a contribuição de  $\overline{D_p}$  para formação de *biochar*. A imagem também propõe que a temperatura de aquecimento também ampliará o  $\%_{Biochar}$ , mas não de forma gradativa. Ao atribuir uma faixa de aquecimento de 500°C, chega-se nos maiores valores de rendimento de *biochar*, o que não é visto em temperaturas maiores (Demirbas, 2004). Com a adição de energia em forma de calor, as reações que geram compostos de cadeias menores (líquidos e vapores) tornam-se favorecidas.

A Figura 13 define uma predominância do  $p_{NaOH}$  à medida que o mesmo cresce, o que é diferente na análise do efeito da temperatura. A análise define que após 500°C, o aquecimento do RLC favorecerá outros produtos da pirólise. Dessa forma, toma-se como melhor condição para produção de *biochar*, a Temperatura de 500°C, 300µm de diâmetro de partícula com adição a adição de NaOH relativa a 1,00 em função da massa de RLC.

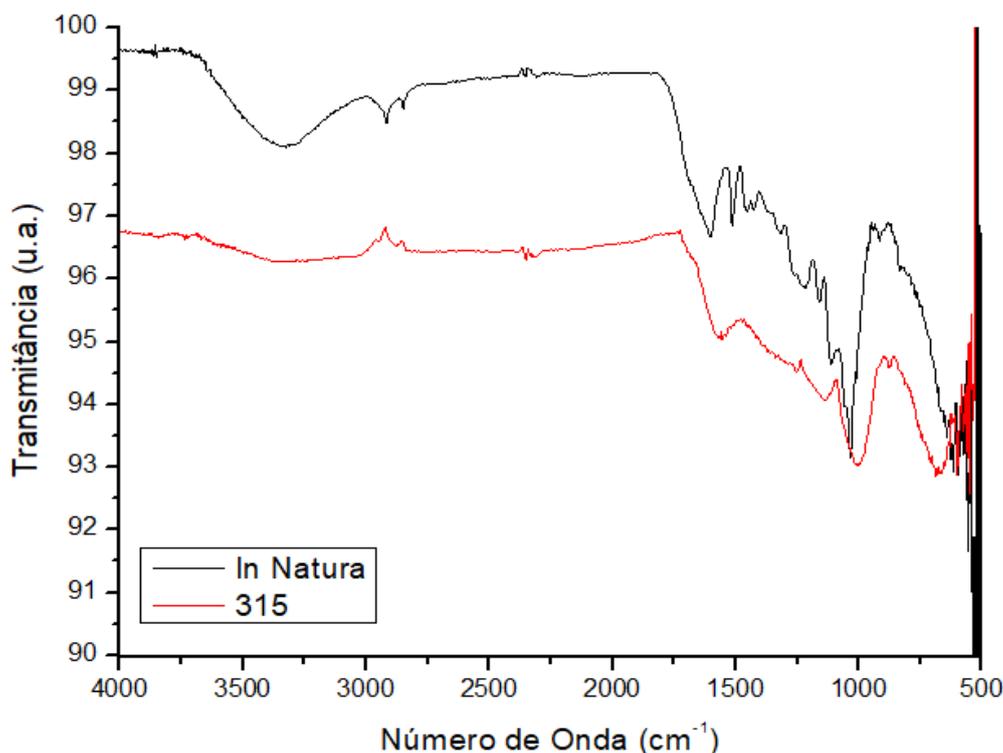
### 5.3. Análise do *Biochar*

Com base na abordagem das superfícies de resposta, obtida pelos dados da Tabela 9, foi definido que a temperatura de 500°C seria a mais indicada para o processo de Pirólise Catalítica, devido ao maior rendimento na produção de *biochar* e que em temperaturas maiores, há maior favorecimento dos outros produtos (bio-gás e bio-óleo). O alto rendimento de *biochar* também se deve a grandes quantidades de catalisador ( $p_{NaOH} = 1,00$ ) e um maior diâmetro de partícula de biomassa ( $\overline{D_p} = 300\mu\text{m}$ ). Portanto, foi determinado que o *biochar* produzido nas condições anteriormente citadas foi selecionado para os testes espectrométricos e físico-químicos, o qual será nomeado de *biochar* 315.

### 5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A Figura 14 mostra a representação da gráfica do FTIR do RLC *in natura* e também do *Biochar 315*.

Figura 14 - FTIR do RLC *in natura* e do *Biochar 315*



Fonte: Autor, 2022.

O índice de transmitância gerado pela análise mostra que a biomassa atingiu o nível de degradação esperado. Ao analisar a região do espectro de 3500 a 3250  $\text{cm}^{-1}$ , nota-se a presença de estiramento de grupos hidroxílicos (O-H) no RLC, a qual é inexistente no *Biochar 315* (Pavia, et al., 2009) (Rodrigues, et al., 2020).

O estudo de Sandes e colaboradores (2020) definem que, na faixa proposta existiria o grupamento anteriormente citado para um *biochar* não catalisado, definindo assim que a adição de NaOH contribuiu para quebra dessa função orgânica. Entre os valores de 3000 e 2750  $\text{cm}^{-1}$  mostram a presença de estiramentos C-H de cadeia aberta no RLC. Ao analisar o mesmo intervalo para o *Biochar 315*, nota-se que não há picos referentes ao estiramento, comprovando sua quebra. A detecção de C=O na função cetona tanto ocorre no RLC, quanto no *Biochar*. As ligações C=C e C≡C, tanto no RLC, quanto no *Biochar 315* são detectadas, devido à existência de picos região de 1500 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa próxima dos 1000  $\text{cm}^{-1}$ , tanto o RLC, quanto o *Biochar 315* apresentam

grupamentos C-O de álcoois secundários e grupo metoxil. As bandas presentes na faixa de 900 a 700  $\text{cm}^{-1}$  mostra a existência de ligações C-H de grupamento aromáticos.

A presença das ligações C-C, C=C e C≡C são as principais contribuintes para estrutura amorfa do *biochar*. Tais ligações favorecem a porosidade do *biochar* (Lehmann, et al., 2009) (Downie, et al., 2019), tornando-o um material adequado para adsorção física (Cabrera-Codony, et al., 2020), (Taguchi, et al., 2005).

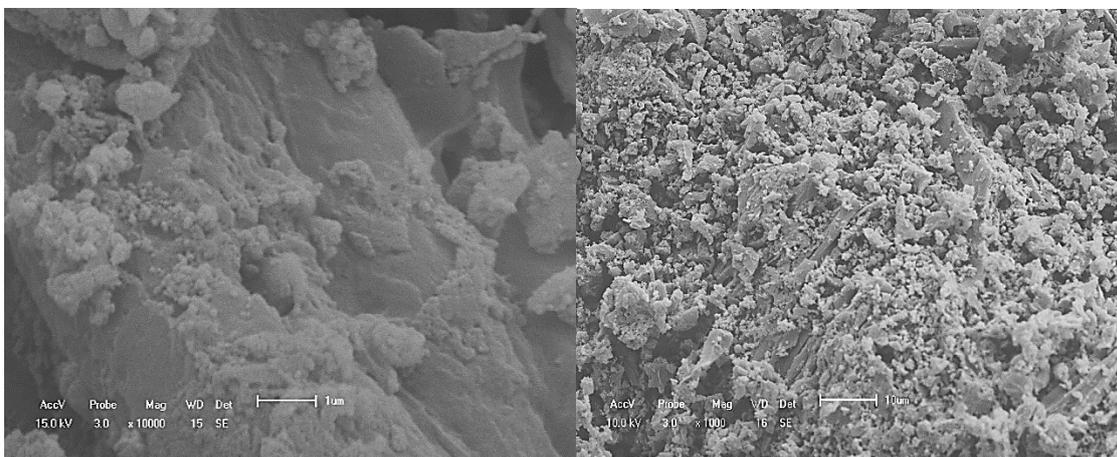
Com a detecção de ligações C=O e C-O, os efeitos adsorptivos do *biochar* tornam-se maiores. A presença dessas ligações atribui um perfil de heterogeneidade do *biochar* (Downie, et al., 2019) (Figueiredo, et al., 1998), fazendo com que a interação entre adsorvente e adsorvato sejam realizadas, também, pelos elétrons livres presentes no Oxigênio.

As análises de FTIR dos *Biochars* 115, 116, 215, 216 e 316 estão disponíveis no APÊNDICE C.

### 5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para determinação da morfologia dos *biochar* produzidos, e também avaliar o efeito do catalisador em aspectos microscópicos, fez-se necessária a realização da análise de microscopia eletrônica de varredura dos mesmos. A Figura 15 mostra a análise de MEV do *biochar* produzido pela biomassa, sem adição de catalisador, aquecido a 500°C. Uma vez que o *biochar* 315 apresentou maior rendimento, este foi o selecionado para análise de análise de MEV, e a microscopia obtida é apresentada na Figura 16.

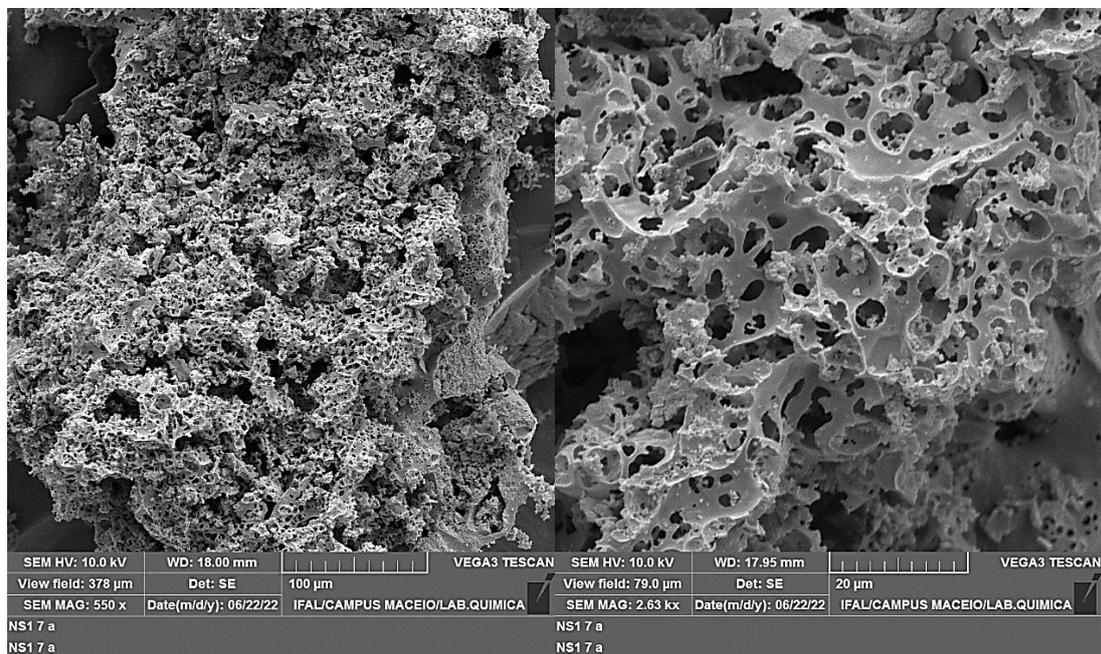
Figura 15 - Microscopia Eletrônica de varredura do *biochar* proveniente da biomassa sem catalisador.



Fonte: Autor, 2022.

A interpretação das imagens define que o *biochar* sem adição de catalisador não apresenta porosidade, determinando então que o mesmo não apresenta perfil adsortivo.

Figura 16 - Imagens da MEV do *Biochar 315*



Fonte: Autor, 2022.

Ao analisar a textura *biochar 315* e compará-la com a Figura 15, observa-se a existência significativa de poros em toda sua superfície. A escala de 100μm mostra a presença de microporos (Basal, et al., 2005), o qual o último é mais visualizado na escala de 20μm. Em virtude dessa característica, determina-se que o referido *biochar* apresenta perfil de carvão adsortivo (Figueiredo, et al., 1998), (Taguchi, et al., 2005), uma vez que a vasta quantidade de poros é fundamental para tal fenômeno (Cabrera-Codony, et al., 2020).

As imagens de MEV dos *biochars* 115, 116, 215, 216 e 316 e outras imagens do *biochar* sem catalisador, se encontram no APÊNDICE D.

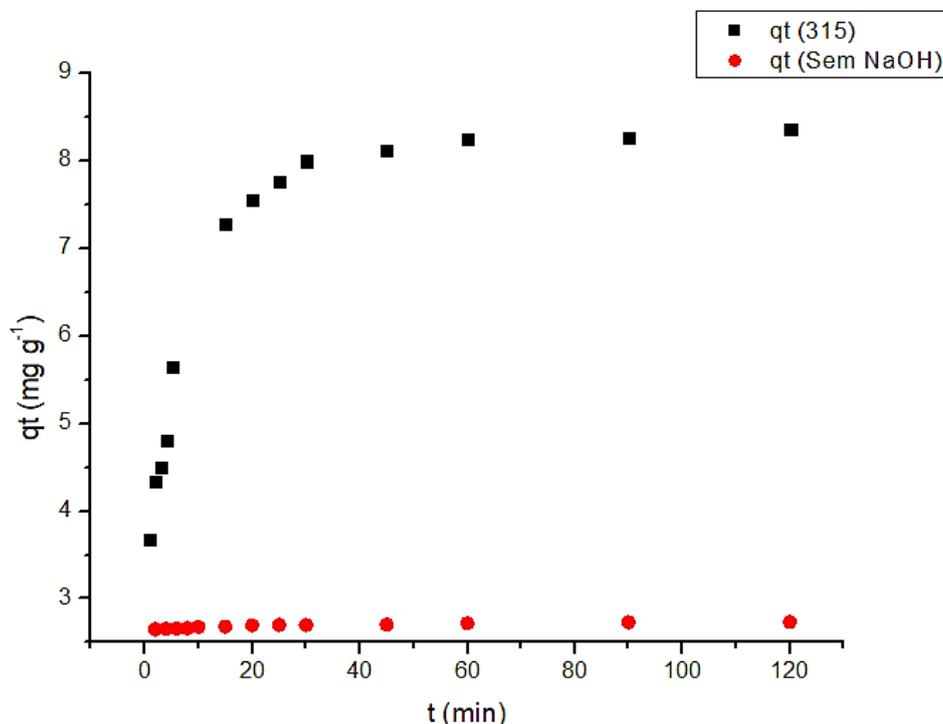
### 5.3.3. Estudo adsortivo

#### 5.3.3.1. Cinética de Adsorção

Para melhor avaliação e entendimento do processo adsortivo do *biochar* gerado (Da Silva, et al., 2018) (Dwivedi, et al., 2010), foi estudada a cinética de adsorção do corante AM para o *biochar 315*, o qual apresentou melhor rendimento no processo de

pirólise (Tabela 10). O mesmo procedimento foi realizado com o *biochar* produzido sem catalisador (Tabela 11), a fim de comparar os valores obtidos.

Figura 17 - Comparação entre as cinéticas de adsorção do AM, usando o *biochar* 315 e sem catalisador.



Fonte: Autor, 2022.

Ao comparar os valores da cinética de adsorção, foi possível definir que o *biochar* sem adição de catalisador não apresenta capacidade adsorptiva significativa para adsorver o AM, sendo a adição do NaOH fundamental para o fenômeno da adsorção.

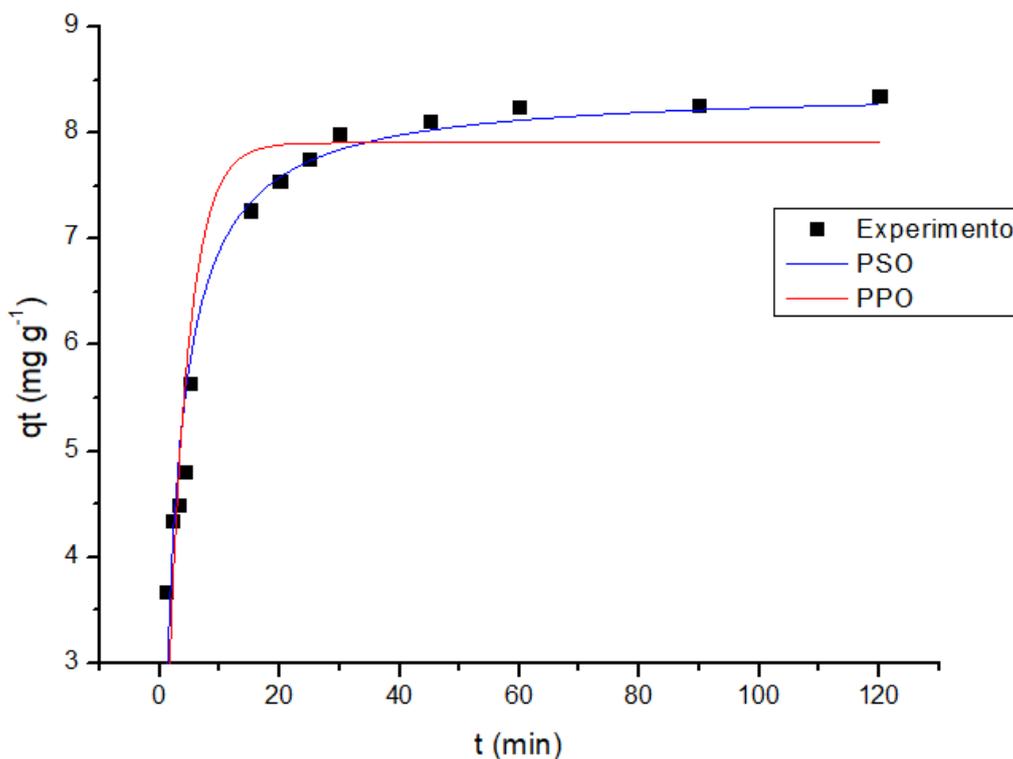
Tais valores da cinética de adsorção do *biochar* 315 foram plotados num gráfico e os ajustes dos modelos PPO (Equação 9) e PSO (Equação 10) foram aplicados (Figura 18).

A cinética é característica fundamental para evidenciar a adsorção. Para o modelo PPO, a taxa de adsorção é proporcional à capacidade adsorptiva do adsorvente, o qual é considerada como fora motriz do processo. Enquanto o modelo PSO é proporcional ao quadrado dessa capacidade. Ao avaliar os dados obtidos dentro dos modelos propostos, definições fenomenológicas são atribuídas, como um entrelaçamento físico e químico entre as substâncias envolvidas. As curvas presentes na Figura 18 mostram a tipicidade do fenômeno, o qual chega ao equilíbrio por volta dos 60 minutos.

A alta taxa adsorptiva nos primeiros minutos do processo é justificada pela presença de sítios ativos e ampla superfície de contato presente no adsorvente. Com a vasta

quantidade de poros presentes no *biochar*, evidenciado pela MEV, define-se que a superfície de contato seja amplamente favorável para o fenômeno. Ao passo que o adsorvente é preenchido de adsorvato, um dinamismo entre as substâncias é gerado, reduzindo a taxa de retenção de AM no *biochar* (Oliveira, et al., 2021).

Figura 18 – Ajustes de curva de PPO e PSO para Cinética de Adsorção do AM, usando o *Biochar* 315 como adsorvente.



Fonte: Autor, 2021.

A evidência do comportamento do fenômeno no experimento é comprovada a partir das análises estatísticas, a partir os valores determinados pelos modelos propostos aos dados experimentais. Ao comparar os valores de DPM,  $R^2$ ,  $R^2_{ajus}$ , RSS e AIC dos modelos matemáticos propostos para cinética de adsorção (Tabela 5) e as definições postuladas em 3.9, toma-se que a taxa de transporte do adsorvato sobre o adsorvente é de ordem 2 em relação à sua capacidade adsorvativa (Nascimento, et al., 2014). Logo, define-se que a quantidade retida no adsorvente e o equilíbrio do processo são as características determinantes para adsorção (Da Silva, et al., 2018), (Ho, et al., 1998), além da existência de uma contribuição química para o processo. Em virtude da estrutura química do AM e das funções orgânicas presentes no *biochar*, detectada pelo FTIR, define-se que a

interação entre os compostos também serviram de influenciador para a transferência de massa.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos e estatísticos da Cinética de adsorção do *biochar* 315.

<b>PPO</b>		<b>PSO</b>	
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,298 ± 0,040	<b>k<sub>2</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	0,054 ± 0,008
<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	7,907	<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	8,417
<b>DPM</b>	0,248	<b>DPM</b>	0,193
<b>R<sup>2</sup></b>	0,860	<b>R<sup>2</sup></b>	0,976
<b>R<sup>2</sup><sub>ajus</sub></b>	0,847	<b>R<sup>2</sup><sub>ajus</sub></b>	0,961
<b>AIC</b>	-3,053	<b>AIC</b>	-15,509
<b>RSS</b>	5,277	<b>RSS</b>	2,024

Fonte: Autor, 2021.

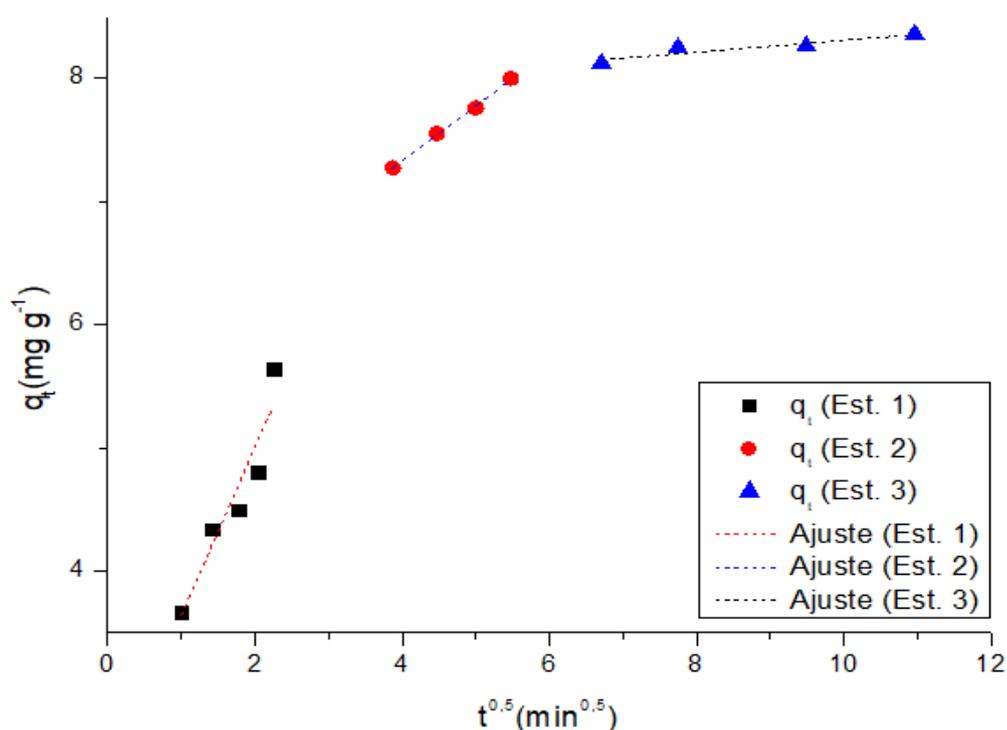
Os dados da

<b>t (min)</b>	<b>q<sub>t</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>2</b>	2,651
<b>4</b>	2,655
<b>6</b>	2,659
<b>8</b>	2,661
<b>10</b>	2,676
<b>15</b>	2,680
<b>20</b>	2,695
<b>25</b>	2,698
<b>30</b>	2,700
<b>45</b>	2,705
<b>60</b>	2,717
<b>90</b>	2,730
<b>120</b>	2,735

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 11 foram aplicados ao ajuste de curva equivalente ao Modelo Cinético de Weber-Morris, a fim de avaliar o efeito difusivo sobre à adsorção (Figura 19)

Figura 19 - Cinética de Weber-Morris



Fonte: Autor, 2022.

Em virtude de o desenvolvimento da curva ocorrer num momento de contínua transferência, os pontos não se mostram plenamente ajustados. Contudo, dados obtidos pelo ajuste de curva mostram a evidência do efeito difusivo intrafilme no fenômeno adsorptivo. No estágio 1, ainda distante do estado estacionário (equilíbrio), a resistência difusiva é relativamente pequena, uma vez que a existência de sítios disponíveis para retenção de adsorvato é maior, fazendo, também, que nesse momento haja uma maior taxa de adsorção, havendo, portanto, um  $K_d$  maior. Justamente pela disponibilidade de sítios ativos e um contato ainda iniciante entre adsorvente e adsorvato, o ajuste proposto pelo modelo matemático de Weber-Morris mostra parâmetros estatísticos ainda incógnitos. O comportamento linear dos pontos em relação ao ajuste de curva de Weber-Morris mostra a tendência do fenômeno ao equilíbrio. Uma vez que os sítios se encontram parcialmente ocupados pelos adsorvato, a taxa de adsorção começa a reduzir e a resistência ao fenômeno a aumentar. Em virtude do estágio 3 se encontrar nas regiões do equilíbrio, não haverá uma taxa de adsorção considerada, uma vez que determinada quantidade de adsorvato já se encontra depositado na superfície do adsorvente. Em consequência dessa característica, a resistência contra à adsorção será maior, por isso o

valor de  $C_d$  maior do que nos estágios anteriores (Nascimento, et al., 2014) (Da Silva, et al., 2018) (Malik, 2002) (Dwivedi, et al., 2010).

A Tabela 6 mostra os parâmetros do modelo de Weber-Morris, bem como os dados estatísticos do mesmo.

Tabela 6 - Parâmetros Cinéticos de Weber-Morris

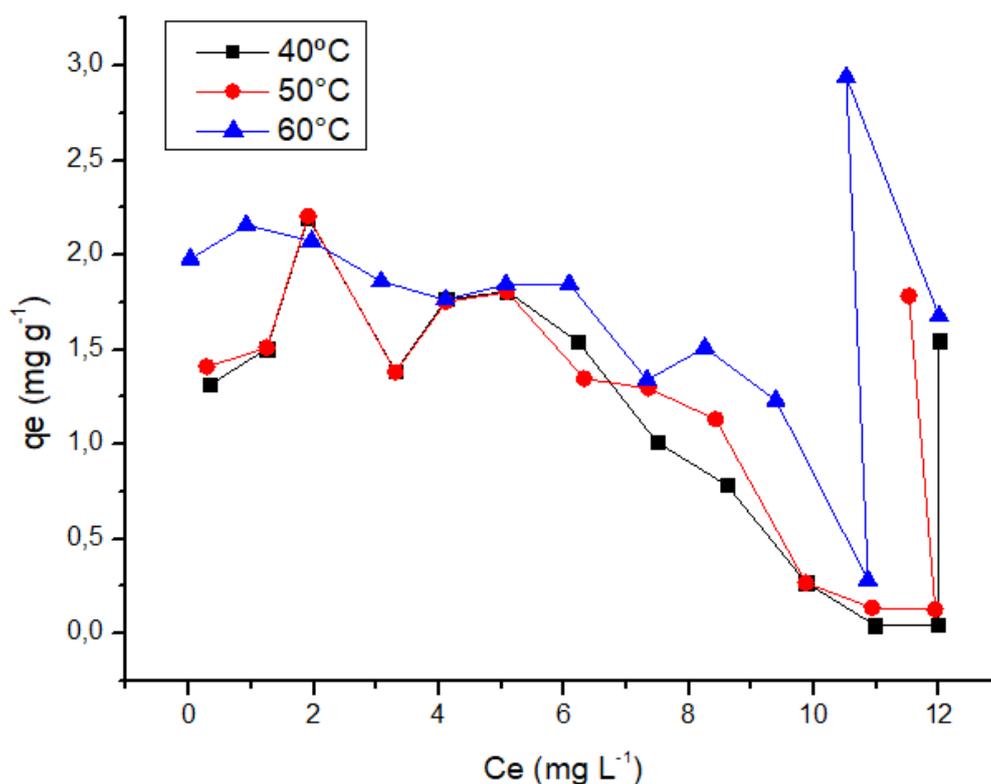
<b>Parâmetros</b>	<b>Estágio 1</b>	<b>Estágio 2</b>	<b>Estágio 3</b>
<b>Kd</b>	1,359	0,446	0,048
<b>Cd</b>	2,283	5,545	7,822
<b>R<sup>2</sup></b>	0,900	0,998	0,872
<b>R<sup>2</sup><sub>ajus</sub></b>	0,867	0,997	0,807
<b>RSS</b>	0,205	4,952.10 <sup>-4</sup>	0,004
<b>DPM</b>	0,506	0,533	1,498

Fonte: Autor, 2022.

### 5.3.3.2. Isoterma de Adsorção

A determinação da isoterma de adsorção do *biochar* 315 tem por finalidade mostrar sua viabilidade para o processo de remoção de contaminantes, tomando o AM como referência (Han, et al., 2013) (Hong, et al., 2009). Para avaliar a contribuição do NaOH como ativador, além do *biochar* 315, aquele não apresentava frações de NaOH também foi analisado (Wu, et al., 2020)(Tabela 12, Figura 20). A Tabela 13 apresenta os valores de  $q_e$  para o *biochar* 315.

Figura 20 - Isoterma de adsorção do *biochar* sem NaOH



Fonte: Autor, 2022.

Com base nos dados da Tabela 12, os quais geraram a Figura 20, é definido que não há uma adsorção significativa. Portanto, define-se que o *biochar* sem catalisador não apresenta aplicabilidade para o tratamento de efluentes.

A partir dos valores contidos na Tabela 13, foram plotadas as isotermas de adsorção nas respectivas temperaturas e aplicados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson (Basal, et al., 2005) (Da Silva, et al., 2018) (Dwivedi, et al., 2010) (Figura 21, Figura 22, Figura 23) e seus respectivos parâmetros estatísticos (Tabela 7).

Com os valores determinados de cada modelo, define-se que o modelo de Sips (Sips, 1948) apresenta melhor tendência ao comportamento adsorptivo. A partir dos valores de  $\gamma$ , determina-se que o adsorvente apresenta heterogeneidade significativa, contribuindo assim para a retenção do adsorvato (Tóth, 2001) e também mostra que a energia de adsorção se localiza na superfície dos sítios dos adsorventes (Ball, 2006). O valor de  $\gamma$  também propõe que o fenômeno tem maior proximidade com as definições de Freundlich (Dwivedi, et al., 2010) (Sips, 1948). Apesar dos valores de  $R^2$  e  $R^2_{ajus}$  do

modelo de Redlich-Peterson apresentarem confiabilidade, os valores de AIC do referido modelo mostram que o ajuste proposto aos dados não é coerente. (Oliveira, et al., 2021).

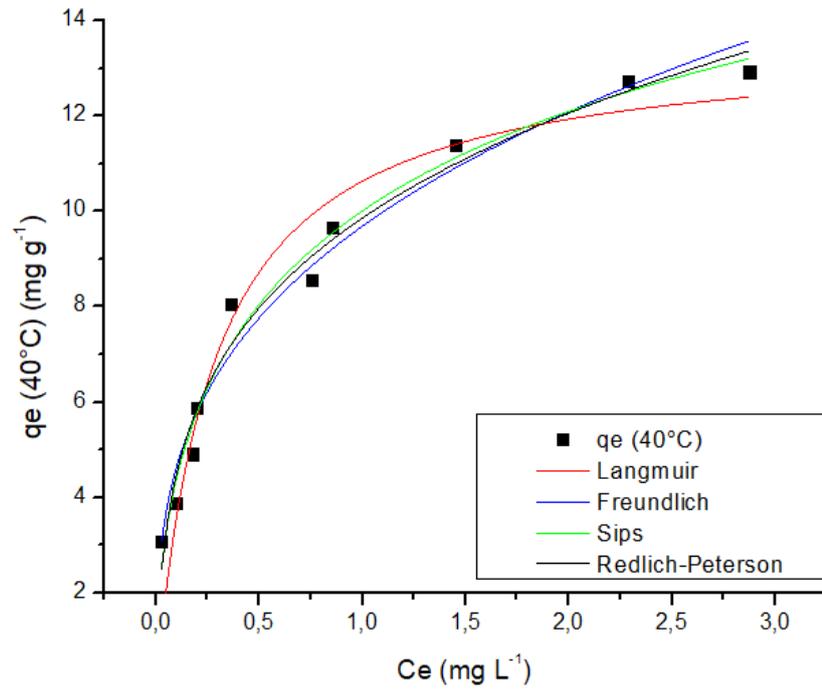
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas de adsorção

Modelo	Parâmetros	T (°C)		
		40	50	60
<b>Langmuir</b>	qmáx	13,601	12,180	17,956
	KL	3,577	5,383	3,192
	R <sup>2</sup>	0,943	0,957	0,971
	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	0,935	0,952	0,968
	RL	0,020	0,022	0,015
	RSS	6,663	7,579	3,646
	AIC	5,94	7,227	-0,088
<b>Freundlich</b>	n	3,129	2,951	2,589
	KF	9,687	8,790	13,344
	R <sup>2</sup>	0,973	0,977	0,984
	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	0,970	0,974	0,981
	RSS	3,133	4,054	2,082
	AIC	-1,605	0,971	-5,691
<b>Sips</b>	qmáx	24,340	21,203	29,184
	Ks	0,698	0,789	0,866
	γ	0,501	0,524	0,615
	R <sup>2</sup>	0,980	0,986	0,992
	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	0,974	0,982	0,990
	RSS	2,313	2,462	1,005
	AIC	1,361	1,985	-6,977
<b>Redlich-Peterson</b>	qmáx	23,683	9,890	15,126
	K <sub>RP</sub>	9,99	16,160	8,121
	a <sub>RP</sub>	22,992	16,166	8,121
	R <sup>2</sup>	0,977	0,998	0,993
	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	0,965	0,985	0,989
	RSS	2,729	1,788	0,939
	AIC	12,014	7,783	1,341

Fonte: Autor, 2022.

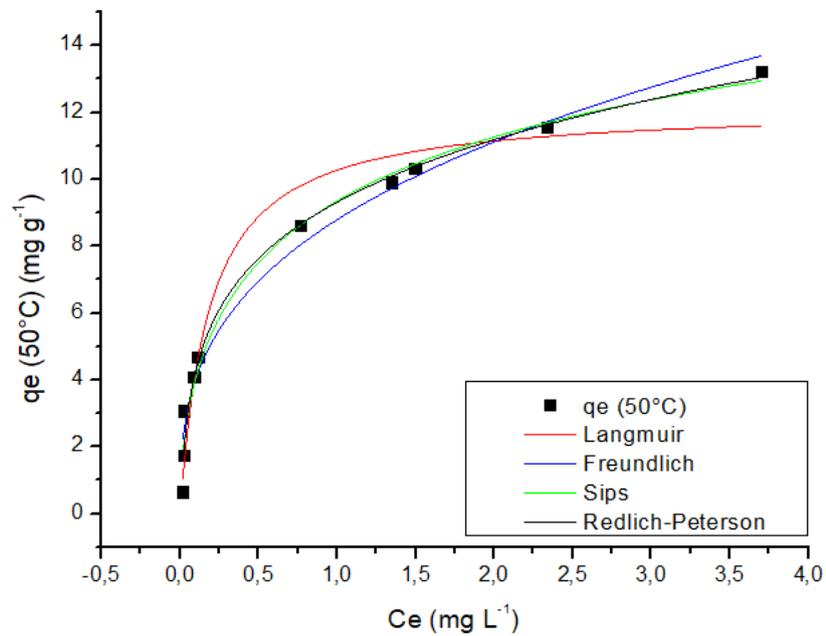
A comparação com os métodos clássicos de adsorção mostra que o modelo proposto por Freundlich tem maior tendência ao comportamento adsorptivo, uma vez que tal modelo mostrou melhores valores para R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup><sub>ajus</sub> e AIC. Os valores de n do referido modelo definem que a heterogeneidade entre adsorvente e adsorvato são significativos para o fenômeno, Definindo, portanto, que o fenômeno apresenta o perfil de fisissorção – somente interação física -, não havendo interações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato (Nascimento, et al., 2014) (Han, et al., 2013) (Dwivedi, et al., 2010) (Oliveira, et al., 2021).

Figura 21 - Isoterma de Adsorção do *Biochar* 315 a 40°C.



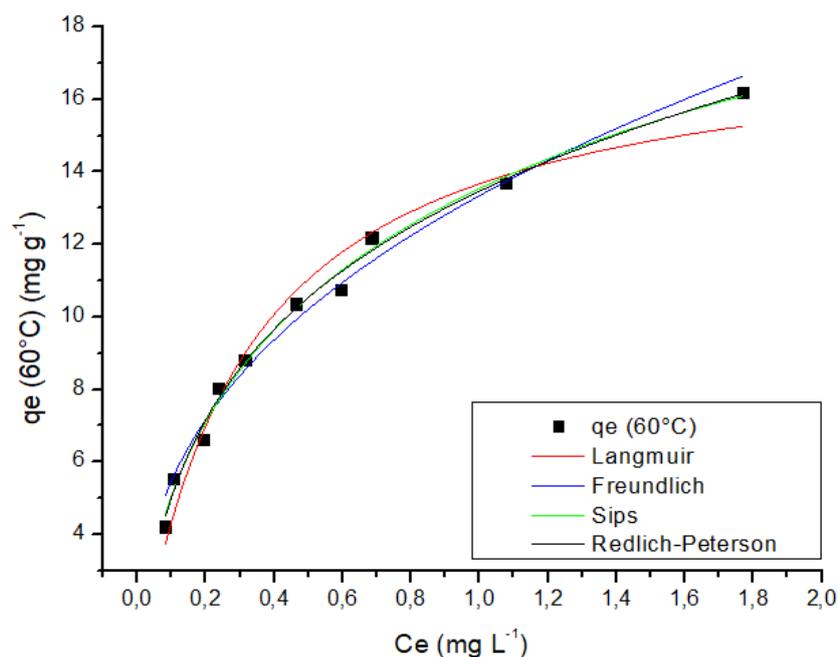
Fonte: Autor, 2022.

Figura 22 - Isoterma de Adsorção do *Biochar* 315 a 50°C



Fonte: Autor, 2022.

Figura 23 - Isoterma de adsorção do *Biochar 315* a 60°C.



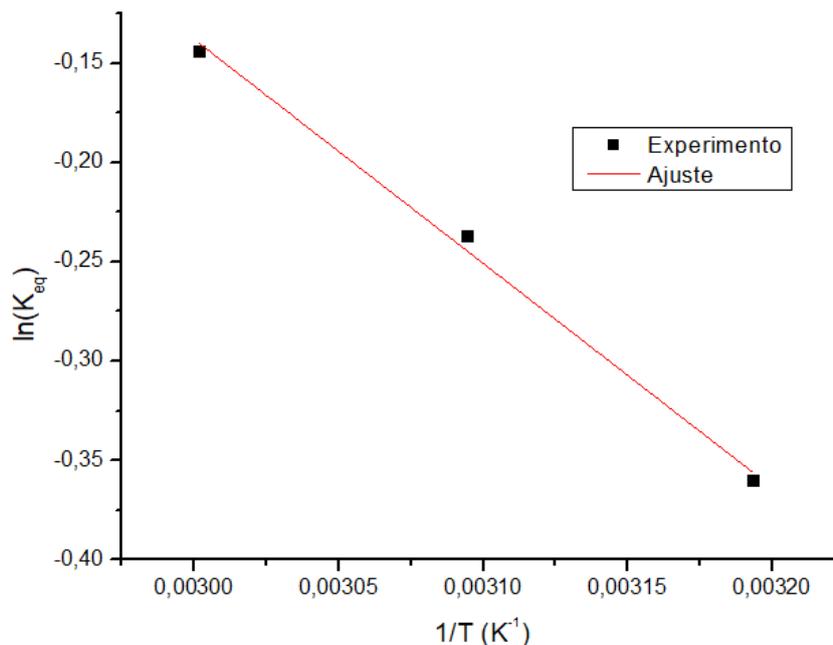
Fonte: Autor, 2022.

### 5.3.3.3. Termodinâmica de Adsorção

Como o modelo matemático de Sips foi o que apresentou melhor ajuste para os dados experimentais, os valores das constantes de equilíbrio do referido modelo foram adaptados à Equação de Van't Hoff (Equação 18) (Figura 24) para determinação das propriedades termodinâmicas. Por fim, com a determinação de  $\overline{\Delta H}$  e  $\overline{\Delta S}$ , foi possível definir a  $\overline{\Delta G}$  nas temperaturas em que o experimento de Isoterma de adsorção foi realizado (Tabela 8) (Tahir, et al., 2003), (Nascimento, et al., 2014), (Hong, et al., 2009) (Oliveira, et al., 2021).

A determinação do  $\overline{\Delta H}$ , obtida pelo ajuste de curva, define que o processo de adsorção apresenta um quantitativo energético a ser liberado em forma de calor (exotérmico) para as vizinhanças. A determinação do valor positivo do  $\overline{\Delta S}$  mostram que a ordenação do sistema em relação ao fenômeno é recorrente, além do quantitativo energético por unidade de temperatura que é favorável ao mesmo. A determinação dos valores de  $\overline{\Delta G}$  quantificam a espontaneidade do processo, o qual é possível de evidenciar visualmente.

Figura 24 - Termodinâmica de adsorção e seu respectivo ajustes de curva



Fonte: Autor, 2022

Tabela 8 - Parâmetros Termodinâmicos e Estatísticos de adsorção para o Modelo de Sips

lnKs	1/T.10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta S}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta G}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
-0,3595	3,193	-9,363	26,942	-17,800
-0,237	3,095			-18,069
-0,1439	3,002			-18,339
R <sup>2</sup>	DPM		R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	RSS
0,996	0,075		0,993	8,627.10 <sup>-5</sup>

Fonte: Autor, 2021.

As comparações realizadas anteriormente, bem como as definições propostas em 3.8 deixam tanto o modelo de Sips coerentes. Ao analisar os parâmetros estatísticos para cada modelo, dentro do que é proposto em 3.9, define-se, portanto que o processo de adsorção apresenta tendência às definições postuladas por Sips (Hong, et al., 2009) (SakinOmer, et al., 2017) (Han, et al., 2013) (Atkins, et al., 2012) (Castellan, 1986) (Ball, 2006).

## 6. CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos, foi concluído que a Pirólise Catalítica do Resíduo Lignocelulósico das pontas e palhas do Etanol 2G apresentou um produto de total aplicabilidade para o tratamento de efluentes.

Os resultados referentes à Análise Termogravimétrica definiram que a adição de NaOH ao RLC mantém a temperatura de degradação equivalente a 360°C, tendo como diferencial a menor perda de massa, o qual é convertido em *biochar* em temperaturas maiores.

Ao misturar NaOH, no exercício de catalisador, foi determinado que tal adição contribuiu para formação de *biochar*, sendo o diâmetro da partícula e o percentual máximo de catalisador principais contribuintes para tal processo, sendo a temperatura indicada num valor aceitável de 500°C.

As análises espectroscópicas de FTIR comprovaram a decomposição do RLC, mostrando que a adição de NaOH favorece a quebra de funções hidroxílicas, além de outras funções orgânicas, gerando um *biochar* rico em carbono.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o *biochar* gerado apresenta enorme quantidade de poros, os quais são fundamentais para o processo adsorptivo e que a comparação com o *biochar* gerado sem catalisador comprovou que a adição direta de NaOH gera o perfil de carvão ativado para o produto estudado.

A pirólise catalítica também mostrou um perfil ativador para o *biochar*, o qual foi amplamente visível pelos testes adsorptivos aplicados. Nesses testes, foi possível determinar que o fenômeno uma taxa de transporte de segunda ordem, mostrando a dependência do fenômeno com a quantidade de adsorvente retida e o equilíbrio do processo, o que foi comprovado pelas definições difusivas. Ao se tratar dos modelos matemáticos de isoterma de adsorção, os dados mostram maior tendência ao postulado de Sips (1948), sendo as propriedades termodinâmicas determinadas através de tal modelo mais coerentes com os experimentos realizados.

Portanto, define-se que o *biochar* proveniente do Resíduo Lignocelulósico das pontas e palhas do Etanol 2G gerado pela Pirólise catalítica tem total aplicabilidade industrial, podendo assim atribuir às pontas e palhas uma via alternativa que não agrida o meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

**Ahmed K. [et al.]** Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for the removal of remazol yellow dye from water [Journal]. - Campinas : Elsevier, Agosto 31, 2016. - Vol. 236. - pp. 167-175.

**Almeida C. A. P.** Caracterização do lutito barro branco e alcaliação da sua capacidade como adsorvente de corantes usando Azul de Metileno como modelo [Report] : Tese de Doutorado / Universidade Federal de Santa Catarina. - Florianópolis : [s.n.], 2011. - pp. 8-10.

**Arabiourrutia M. [et al.]** Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis - A review [Journal] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - Bilbao : Elsevier, Maio 24, 2020. - Vol. 129. - pp. 1-22.

**Atkins P. and Paula Julio d.** Físico-Química [Book]. - [s.l.] : LTC, 2012. - Vol. 1 : 2.

**Ball D.** Físico-Química [Book]. - São Paulo : Cengage Learning, 2006. - Vol. 2.

**Basal R. C. and Goyal M.** Adsorption, Activated Carbon [Book]. - Maio : Taylor & Francis, 2005. - p. 2.

**Bogner A. [et al.]** A history os scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging [Journal]. - Lyon : Elsevier, 2007. - Vol. 38.

**Borges W. M. S. [et al.]** Carvão ativado de Resíduo de madeira de candeia: Produção, Caracterização e avaliação do potencial adsorvente [Journal] // Revista Virtual da Química. - Rio de Janeiro : RVq, Novembro 10, 2015. - 6 : Vol. 7. - pp. 1952-1957.

**Brandão P. C.** Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes [Report] / Faculdade de Engenharia Química ; Universidade Federal de Uberlândia. - Uberlândia : [s.n.], 2006. - p. 160.

**Brasil Governo Federal do** Empresa de Pesquisas Energéticas [Online] // Empresa de Pesquisas Energéticas / ed. Energia Ministério de Minas e. - Governo Brasileiro, 2021. - Novembro 15, 2021. - <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-eletrica>.

**Bridgwater A.** Fast Pyrolysis of biomass: A Handbook [Book]. - Newbury : CPL Press, 2005. - Vol. 1.

**Brum S. S. [et al.]** Preparação e Caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café [Journal] // Química Nova. - Lavras : Química Nova, Julho 24, 2008. - 5 : Vol. 31. - pp. 1048-1052.

**Cabrera-Codony A. [et al.]** From biocollagenic waste to efficient biogas purification: Applying circular economy in the leather industry [Journal] // Environmental Technology & Innovation. - Girona : Elsevier, 2020.

**Cao L. [et al.]** Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects [Journal] // Bioresource Technology. - Kowloon : Elsevier Ltd., Agosto 14, 2018. - Vol. 269. - pp. 465-475.

**Castellan G.** Fundamentos de Físico-Química [Book]. - 1986. - Vol. 1.

**da Silva D. F. M.** Produção de adsorvente a partir da casaca de batata para remoção do corante direct black 22 de efluentes industriais sintéticos [Report] : Trabalho de Conclusão de Curso / Centro Universitário Tabosa de Almeida - ASCES/UNITA. - Caruaru : [s.n.], 2017. - p. 50.

**Da Silva J. E. [et al.]** Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção empregando a casaca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de Banho Sintético [Journal] // Revista Virtual de Química. - Quixadá : [s.n.], Outurbo 2018. - 5 : Vol. 10.

**Demirbas A.** Efeitos da temperatura e tamanho de partícula no rendimento de biocarvão da pirólise de resíduos agrícolas [Journal] // Journal of Analytical and applied pyrolysis. - Konya : Elsevier, Setembro 11, 2004. - Vol. 72. - pp. 243-248.

**Dias J. M. C. S. [et al.]** Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais [Book]. - Brasília : Embrapa, 2012. - Vol. 13 : pp. 26-30.

**Downie A., Crosky A. and Munroe P.** Physical Properties of Biochar [Book Section] // Biochar Environmental Management / book auth. Johannes Lehmann Stephen Joseph. - Londres : Earthscan, 2019. - Vol. 1.

**Dwivedi A. D. [et al.]** Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions [Journal]. - Lucknow : Elsevier, Setembro 2, 2010. - Vol. 267. - pp. 25-33.

**Eichler P. [et al.]** PRODUÇÃO DO BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA [Article] // Química Nova. - Porto Alegre : [s.n.], 05 21, 2015. - 6 : Vol. 38. - pp. 828-835.

**Fahmy T. Y. [et al.]** Biomass pyrolysis: past, present, and future [Journal] // Environment, Development and Sustainability. - Cairo : CrossMark, Março 16, 2018. - pp. 17-32.

**Ferreira V. F. and Silva F. C.** CARBOIDRATOS COMO FONTE DE COMPOSTOS PARA A INDÚSTRIA DE QUÍMICA FINA [Article] // Química Nova. - Niterói : [s.n.], Outubro 24, 2013. - 10 : Vol. 36. - pp. 1514-1519.

**Figueiredo J. L. [et al.]** Modification of the surface chemistry of activated carbons [Journal] // Carbon. - Porto : Pergamon, Dezembro 18, 1998. - Vol. 37. - pp. 1379-1389.

**Figueiredo J. L. and Pereira M. F.** The role of surface chemistry in catalysis with carbons [Journal] // Catalysis Today. - Porto : Elsevier, Maio 20, 2010. - Vol. 150. - pp. 2-7.

**Fogler H. S.** Elementos de Engenharia das Reações Químicas [Book]. - Rio de Janeiro : LTC, 2009.

**Greenhalf C.E. [et al.]** Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses [Journal] // Industrial Crop and Products. - Birmingham : Elsevier, Novembro 29, 2012. - Vol. 36. - pp. 449-459.

**Han Z. [et al.]** Adsorption Kinetics And Thermodynamics of Acid Blue 25 and Methylene Blue dye Solutions on Natural Sepiolite [Journal] // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. - Jiangsu : Taylor and Francis online, Junho 10, 2013. - Vol. 43. - pp. 1-25.

**Ho Y. S. and McKay G** Sorption of dye from aqueous solution by peat [Journal] // Chemical Engineering Journal / ed. Elsevier. - Hong Kong, China : [s.n.], Janeiro 2, 1998. - Vol. 70. - pp. 115-124.

**Holler F. J., Skoog D. A. and Nieman T. A.** Princípios da Análise Instrumental [Book]. - Porto Alegre : Bookman, 2006. - Vol. 1 : p. 836.

**Hong S. [et al.]** Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite [Journal] // Journal of Hazardous Materials. - Wuhan : Elsevier, Janeiro 16, 2009. - Vol. 167. - pp. 630-633.

**Hori C. E. [et al.]** Avaliação do uso de biomassa como adsorvente para a separação de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos [Journal]. - Uberlândia : Research Gate, 2005.

**Jimenez R. S., Bosco S. M. D. and Carvalho W. A.** Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares [Journal]. - Campinas : Química Nova, 2004. - 5 : Vol. 27.

**Kabir G. and Hameed B. H.** Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to highgrade bio-oil and bio-chemicals [Article]. - Penang : Elsevier, Janeiro 05, 2017. - 70. - pp. 945-967.

**Khan S. A. [et al.]** Mutually trading off biochar and biogas sector for broadening biomethane applications: A comprehensive review [Journal] // Journal of Cleaner Production. - Nova Delhi : Elsevier, Agosto 7, 2021. - Vol. 318. - pp. 1-16.

**Lehmann J. and Joseph S.** Biochar for Environmental Science and Technology [Book]. - Londres : Earthscans, 2009. - Vol. I.

**Macedo I. C.** The sugar cane agro-industry - Its Contribution to reducing CO<sub>2</sub> emissions in Brazil [Journal]. - São Paulo : Pergamon Press, Junho 1992. - 2 : Vol. 3. - pp. 77-80.

**Maffessoni D. and Costa L. F. F.** Utilização da biomassa de uva como biossorvente na remoção de metais pesados de águas residuais [Journal] // Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação. - Porto Alegre : [s.n.], Julho 25, 2019. - 2 : Vol. 4. - pp. 157-168.

**Malik P. K.** Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 [Journal] // Dyes and Pigments. - Calcutta : Elsevier, Novembro 20, 2002. - Vol. 56. - pp. 239-249.

**McCabe W. L., Smith J. C. and Harriot P.** Unit Operations of Chemical Engineering [Book]. - Nova Iorque : McGraw-Hill, 2005.

**Mimura A. M. S. [et al.]** Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> [Journal] // Química Nova. - São João Del Rei : [s.n.], Junho 23, 2010. - 6 : Vol. 33. - pp. 1279-1284.

**Moldoveanu S. C.** Pyrolysis of Organic Molecules [Book]. - Amsterdã : Elsevier, 2019. - 2 : pp. 1-33.

**Morais E. D.** Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuferralinn) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes [Report] / Centro de Tecnologia ; Universidade Federal do Rio Grande do Norte. - Natal : Biblioteca Setorial Professor Horácio Nicolás Sólino, 2014.

**Nascimento R. F. [et al.]** Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais [Book]. - Fortaleza : Imprensa Universária, 2014. - p. 256.

**Oliveira E. N. [et al.]** Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf [Journal] // Environmental Science and Pollution Research. - Maceió : [s.n.], Setembro 2021. - pp. 1-40.

**Pavia D. L. [et al.]** Introdução à Espectroscopia [Book]. - Western : [s.n.], 2009. - Vol. I.

**Peng C. [et al.]** Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive [Article] // Fuel Processing Technology. - Beijing : Elsevier, Março 27, 2014. - 124. - pp. 212-221.

**Pimentel R. G., Gonçalves F. D. and Rezende L. C. S. H.** UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR COMO BIOADSORVENTE NO [Conference] // IX Mostra Interna de Trabalhos de Iniciação Científica. - Maringá : Icti, 2018. - Vol. 1.

**Ragauskas A. J. [et al.]** Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery [Journal] // Science. - [s.l.] : AAAS, Maio 16, 2014. - Vol. 344. - p. 344.

**Rodrigues J, Faix O. and Pereira H.** Determination of Lignin Content of Eucalyptus globulus wood using FTIR Spectroscopy [Journal] // Holzforschung. - Lisboa : [s.n.], 1998. - 1 : Vol. 52. - pp. 46-50.

**Rodrigues J. S. [et al.]** Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar [Journal]. - São Carlos : [s.n.], 2020. - 4 : Vol. 12.

**SakinOmer O., Hussein M. A. and Hussein B. H. M.** Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15K [Journal] // Arabian Journal of Chemistry. - Cartum : Elsevier, Outubro 26, 2017. - pp. 1-19.

**Sandes L. V. O. [et al.]** Pyrolysis of Lignocellulosic Waste from Second-Generation Ethanol Industry [Journal] // Sugar Tech. - Maceió : Springer Link, Janeiro 23, 2021. - Vol. 23. - pp. 615-626.

**Schettino Jr. M. A. [et al.]** Preparação e Caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz [Journal] // Química Nova. - Vitória : [s.n.], Agosto 29, 2007. - 7 : Vol. 30. - pp. 1663-1668.

**Seader J. D., Henley E. J. and Roper D. K.** Separation Process Principles [Book]. - [s.l.] : Wiley, 2010. - p. 821.

- Silva E. L. [et al.]** Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casaca de banan como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso [Journal] // Revista Matéria. - Bauru : [s.n.], Dezembro 07, 2020. - 2 : Vol. 25.
- Silva V. L. M., Gomes W. C. and Alsina O. L. S.** Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicas [Journal]. - Bodocongó : REMAP, Abril 23, 2007. - Vol. 2. - pp. 27-32.
- Silvério F. O., Barbosa L. C. A. and Piló-Veloso D.** A pirólise como técnica analítica [Article]. - Viçosa : [s.n.], Agosto 07, 2008. - 6 : Vol. 31. - pp. 1543-1552.
- Sips R.** On the Structure of a Catalyst Surface [Journal] // The Journal of Chemical Physics. - Princeton : [s.n.], Janeiro 20, 1948. - 5 : Vol. 16. - pp. 490-495.
- Sodré F. F., Lenzin E. and Costa A. C.** Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos [Journal] // Química Nova. - 2001. - 3 : Vol. 24. - pp. 324-330.
- Souza R. F. [et al.]** Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos [Journal] // Revista Brasileira de Ciência do Solo. - Lavras : [s.n.], Novembro 2006. - 6 : Vol. 30. - pp. 975-983.
- Spadotto B. R. [et al.]** Temas de Agronegócio [Book]. - Piracicaba : Linha Impressa, 2014. - Vol. 1 : 1 : p. 220.
- Stefanidis S. D. [et al.]** A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin [Journal]. - Thessaloniki : Elsevier, Novembro 5, 2014. - Vol. 105. - pp. 143-150.
- Syred C. [et al.]** A clean, efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP) [Journal] // Fuel. - Cardiff : Elsevier, Outubro 26, 2005. - 10-11 : Vol. 85. - pp. 1566-1578.
- Taguchi A. and Schüth F.** Ordered mesoporous materials in catalysis [Journal] // Microporous and mesoporous materials. - Mülheim an der Ruhr : Elsevier, Junho 4, 2005. - Vol. 77. - pp. 1-45.
- Tahir S. S. and Rauf N.** Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution [Journal]. - Islamabad : Academic Press, 2003. - Vol. 35.
- Tannus M. M.** Poluição ambiental causada por fármacos para usos humanos e veterinários [Journal]. - [s.l.] : Centro de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão Oswaldo Cruz, 2015.

**Tóth J.** Adsorption. Theory, Modeling an analysis [Book]. - Basel : Marcel Dekker, Inc., 2001. - Vol. 107 : p. 888.

**Trugilho P. F. and Silva D. A.** Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea Courbaril* L.) [Article] // Biblioteca Digital de Periódicos. - João Pessoa : [s.n.], 2001.

**Tsai W. T., Lee M. K. and Chang Y. M.** Fast Pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor [Journal]. - Tainan : Elsevier, Janeiro 24, 2006. - Vol. 76. - pp. 230-237.

**Vieira G. E. G. [et al.]** Biomassa: uma visão dos processos de pirólise [Journal] // Liberato. - Novo Hamburgo : [s.n.], Outubro 16, 2014. - 24 : Vol. 15. - pp. 167-177.

**Wu J. [et al.]** Effects of NaOH on the catalytic pyrolysis of lignin/HZSM-5 to prepare [Journal] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - Qingdao : Elsevier Ltd., Janeiro 14, 2020. - Vol. 146. - pp. 146-154.

**Xu R. [et al.]** Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase [Journal] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - Ontario : Elsevier, Março 11, 2011. - Vol. 91. - pp. 263-272.

**Yang W. [et al.]** Valorization of Acid Isolated High Yield Lignin Nanoparticles as Innovative Antioxidant/Antimicrobial Organic Materials [Journal] // ACS Sustainable. - Viterbo : ACS Publications, Janeiro 11, 2018. - Vol. 6. - pp. 3502-3514.

## APÊNDICE A

### Tabelas

Tabela 9 - Rendimentos de *biochar* sob as condições das variáveis independentes.

$\overline{D_p}$ ( $\mu\text{m}$ )	pNaOH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	% <i>Biochar</i>	%Bio-Óleo	Código
<b>100,0</b>	0,25	400,0	41,98%	33,24%	125
	0,25	500,0	42,68%	29,98%	125
	0,25	600,0	41,88%	31,71%	126
	0,63	400,0	42,46%	32,82%	164
	0,63	500,0	44,24%	28,94%	165
	0,63	600,0	41,99%	30,25%	166
	1,00	400,0	42,11%	22,40%	114
	1,00	500,0	43,43%	21,61%	115
	1,00	600,0	42,62%	28,00%	116
<b>200,0</b>	0,25	400,0	43,61%	32,41%	224
	0,25	500,0	45,54%	23,14%	225
	0,25	600,0	47,84%	35,27%	226
	0,63	400,0	53,53%	21,31%	264
	0,63	500,0	48,18%	29,25%	264
	0,63	600,0	46,03%	27,28%	266
	1,00	400,0	48,73%	24,55%	214
	1,00	500,0	58,76%	25,70%	215
	1,00	600,0	50,03%	26,58%	216
<b>300,0</b>	0,25	400,0	45,74%	24,12%	324
	0,25	500,0	47,72%	26,37%	325
	0,25	600,0	49,67%	28,14%	326
	0,63	400,0	58,54%	20,87%	364
	0,63	500,0	51,39%	32,11%	365
	0,63	600,0	48,67%	26,71%	366
	1,00	400,0	49,87%	30,25%	314
	1,00	500,0	59,64%	35,26%	315
	1,00	600,0	52,66%	39,01%	316

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 10 - Valores de t e  $q_t$  da cinética da adsorção do AM, usando o *biochar* sem catalisador como adsorvente

<b>t (min)</b>	<b><math>q_t</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>2</b>	2,651
<b>4</b>	2,655
<b>6</b>	2,659
<b>8</b>	2,661
<b>10</b>	2,676
<b>15</b>	2,680
<b>20</b>	2,695
<b>25</b>	2,698
<b>30</b>	2,700
<b>45</b>	2,705
<b>60</b>	2,717
<b>90</b>	2,730
<b>120</b>	2,735

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 11 - Valores de t e  $q_t$  da cinética da adsorção do AM, usando o *biochar* 315 como adsorvente.

<b>t (min)</b>	<b><math>q_t</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>1,00</b>	3,67
<b>2,00</b>	4,34
<b>3,15</b>	4,50
<b>4,17</b>	4,81
<b>5,10</b>	5,64
<b>15,00</b>	7,27
<b>20,00</b>	7,55
<b>25,00</b>	7,76
<b>30,00</b>	8,00
<b>45,00</b>	8,12
<b>59,98</b>	8,24
<b>90,00</b>	8,26
<b>120,10</b>	8,35

Fonte: Autor, 2021.

Tabela 12 - Valores de capacidade adsortiva do *biochar* sem catalisador em diferentes temperaturas.

T (°C)					
40		50		60	
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
0,342	1,316	0,288	1,409	0,028	1,980
1,251	1,505	1,251	1,511	0,919	2,158
1,907	2,199	1,907	2,203	1,966	2,073
3,305	1,387	3,305	1,382	3,078	1,860
4,118	1,764	4,118	1,754	4,111	1,763
5,093	1,807	5,093	1,803	5,073	1,843
6,231	1,540	6,329	1,347	6,086	1,847
7,492	1,010	7,354	1,295	7,329	1,340
8,605	0,784	8,429	1,132	8,253	1,509
9,865	0,269	9,865	0,269	9,391	1,231
10,978	0,044	10,932	0,137	10,860	0,282
11,978	0,045	11,936	0,128	10,516	2,939
11,999	1,547	11,517	1,783	11,998	1,679

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 13 - Valores da capacidade adsortiva do *biochar* 315 em diferentes temperaturas

T (°C)					
40		50		60	
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
0,028	3,077	0,017	0,654	0,082	4,209
0,100	3,872	0,022	1,754	0,104	5,541
0,178	4,906	0,028	3,076	0,193	6,606
0,197	5,881	0,089	4,096	0,236	8,033
0,362	8,063	0,115	4,683	0,314	8,825
0,756	8,562	0,764	8,630	0,463	10,364
0,854	9,669	1,348	9,913	0,594	10,746
1,452	11,388	1,498	10,325	0,685	12,188
2,289	12,730	2,336	11,561	1,077	13,690
2,876	12,926	3,702	13,234	1,771	16,201

Fonte: Autor, 2021.

## APÊNDICE B

### Curva de Calibração

Foram preparadas 10 soluções de Azul de metileno com as respectivas concentrações em ppm: 0,0; 1,5; 3,0; 4,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0. As leituras da absorbância das amostras foram medidas no espectrofotômetro Phox SP-V3210 num comprimento de onda de 665 nm. A partir dos valores obtidos, foi plotada a curva de

calibração relacionando as concentrações conhecidas e as absorvâncias determinadas pelo equipamento. Dessa forma foi gerada a curva de calibração da análise e a equação que relaciona a absorvância em função da concentração, a qual foi usada para determinar a concentração de azul de metileno presente na amostra após o processo de adsorção.

Para viabilizar o processo de adsorção, se fez necessário a construção de uma curva de calibração, Figura 25, a fim de relacionar a concentração de Azul de Metileno com a absorvância, Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de absorvância referentes às concentrações de Azul de Metileno

<b>C (ppm)</b>	<b>Abs</b>
<b>0</b>	0,000
<b>1,5</b>	0,251
<b>3,0</b>	0,544
<b>4,5</b>	0,787
<b>5,0</b>	0,853
<b>10,0</b>	1,613
<b>15,0</b>	2,319

Fonte: Autor, 2021

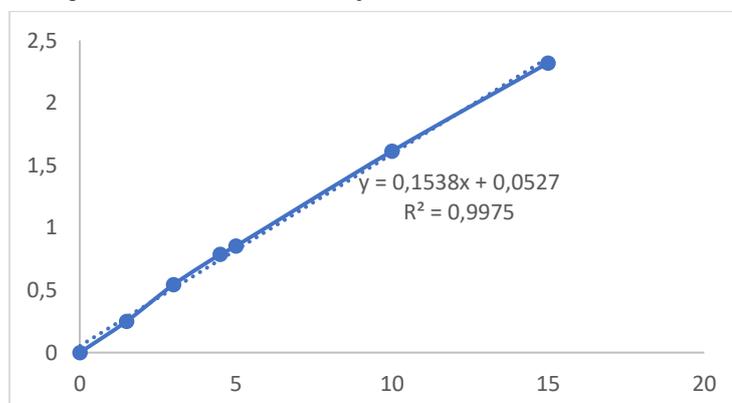
A partir desses dados, foi montada a Equação 28 mediante ao ajuste de curva relacionando concentração e absorvância, análoga à Equação 5. O valor de  $R^2$  foi de 0,9975, o que garante confiabilidade do experimento (Holler, et al., 2006).

$$Abs = 0,1538C + 0,0527$$

Equação 28 - Equação da curva de calibração para Azul de Metileno

A partir da Equação 28 e da Equação 12 foram elaborados os resultados referentes à isoterma de adsorção e cinética de adsorção.

Figura 25 - Curva de Calibração do Azul de Metileno

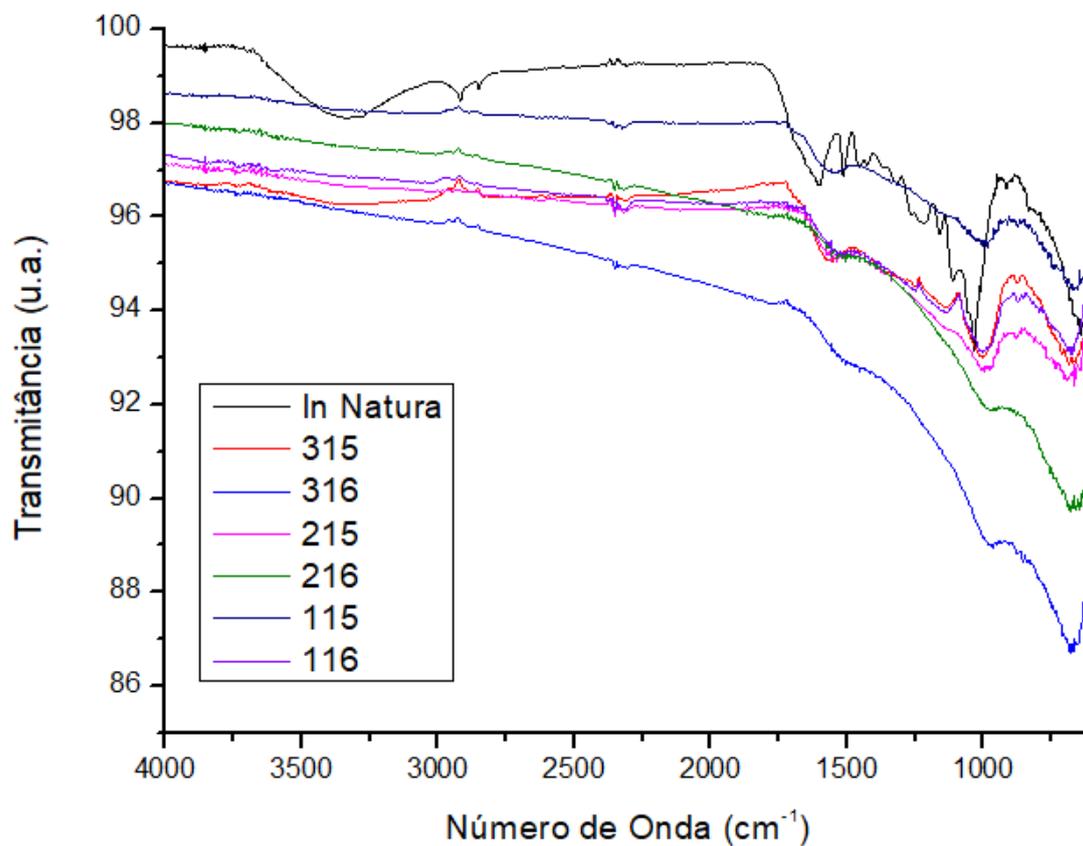


Fonte: Autor, 2021.

## APÊNDICE C

### Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Figura 26 - FTIR do RLC *in natura* e dos *Biochar* 115, 116, 215, 26 e 316.

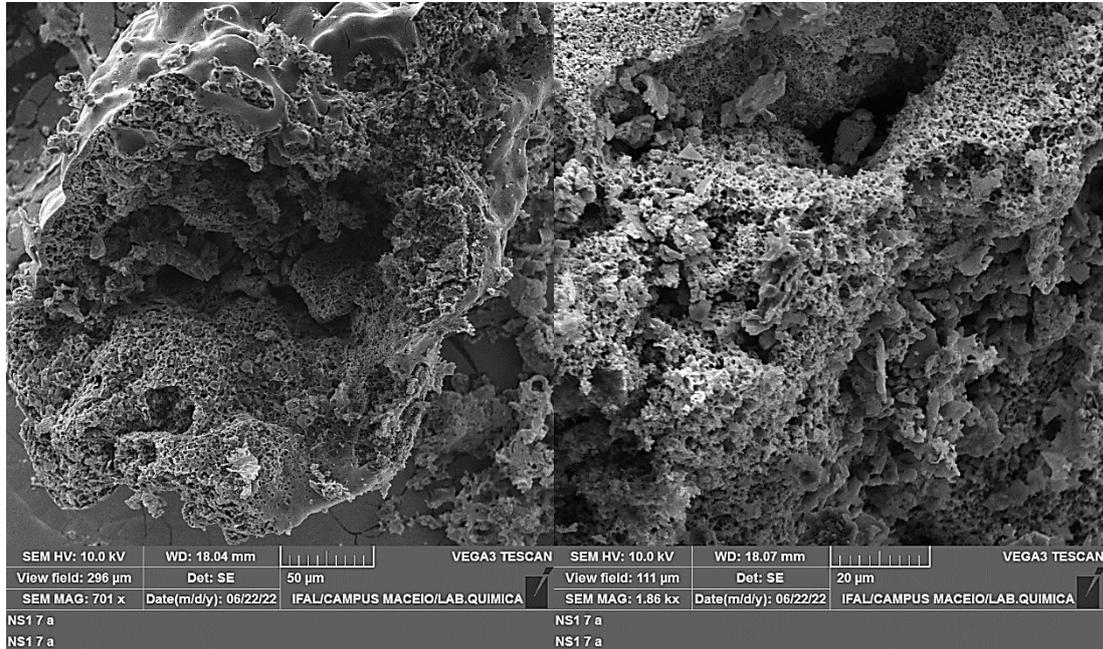


Fonte: Autor, 2022.

## APÊNDICE D

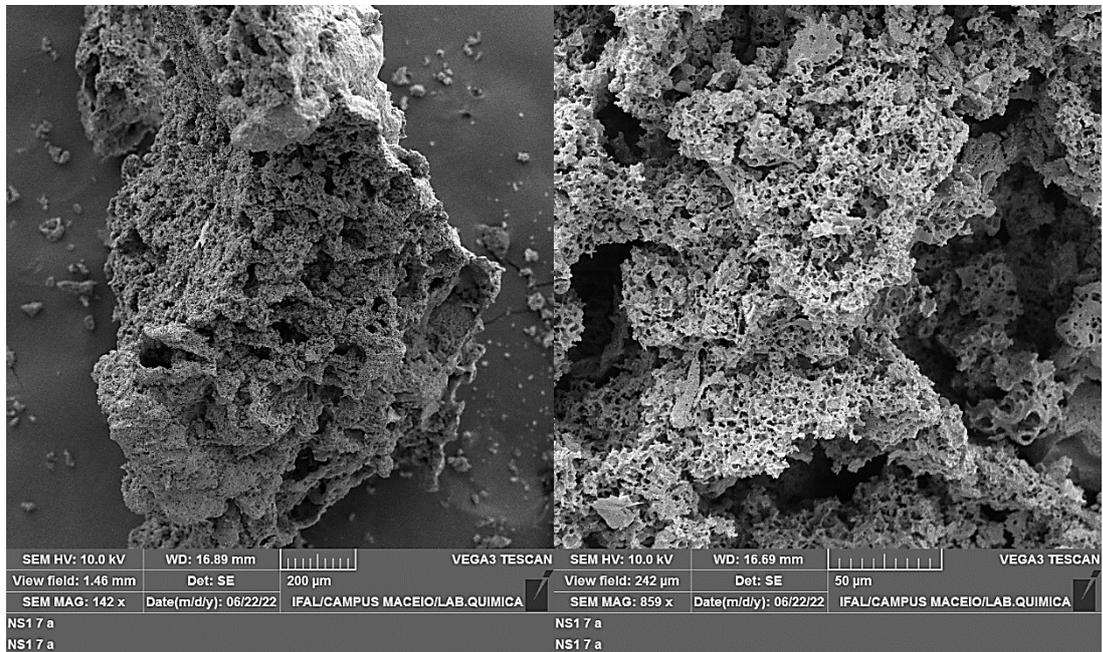
### Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Figura 27 - Imagens de MEV do *Biochar 115*



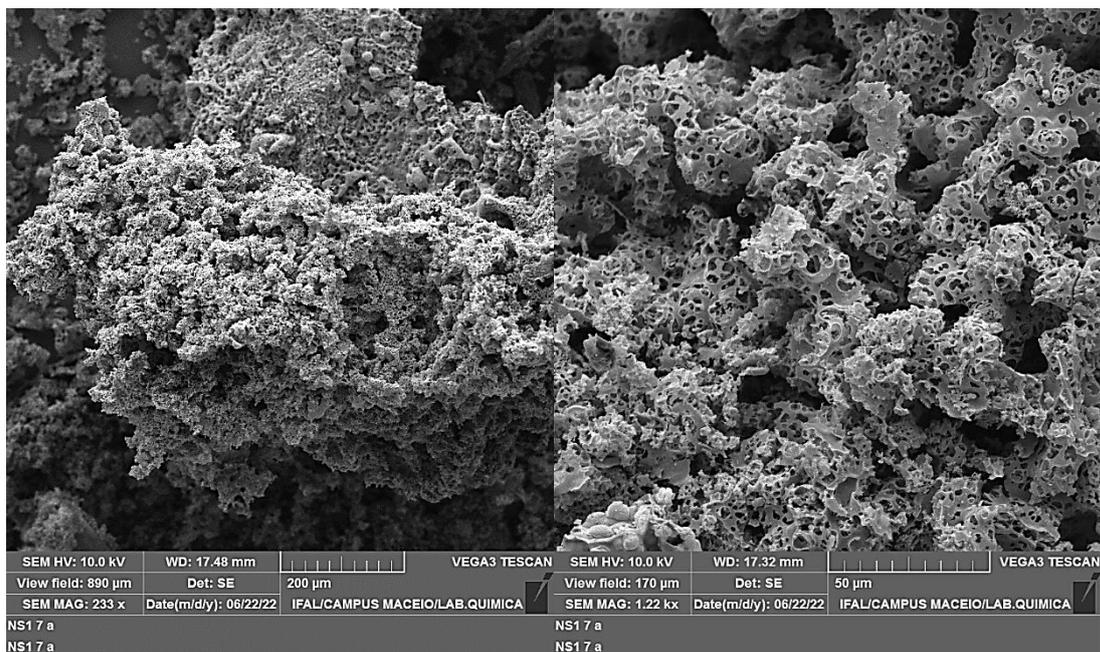
Fonte: Autor, 2022.

Figura 28 - Imagens de MEV do *Biochar 116*



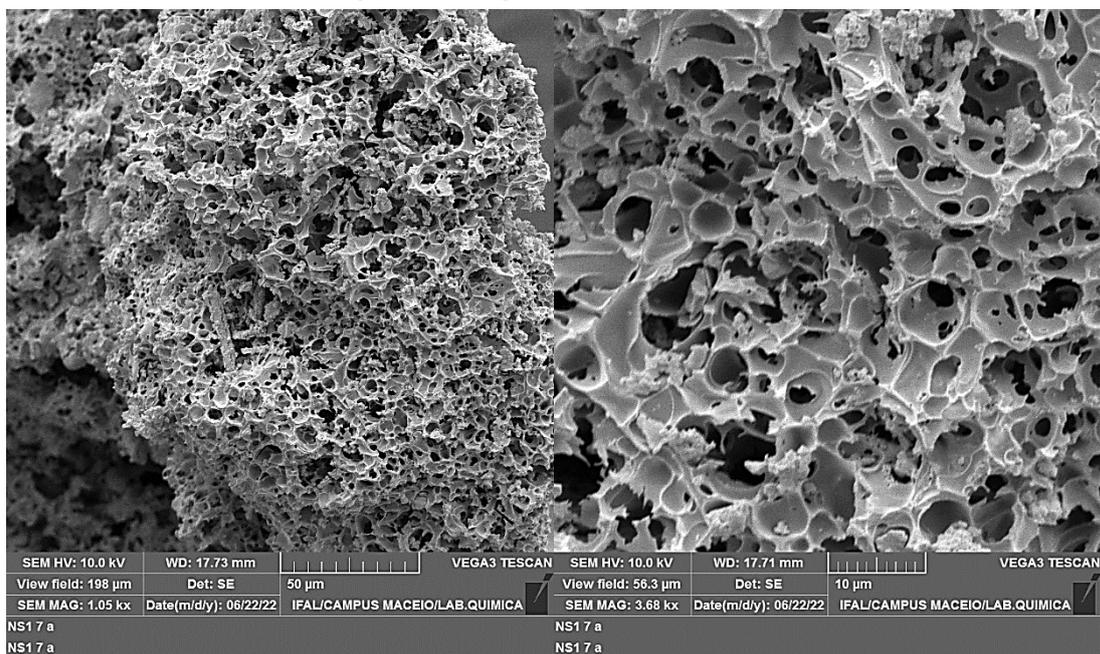
Fonte: Autor, 2022.

Figura 29 - Imagens de MEV do *Biochar 215*



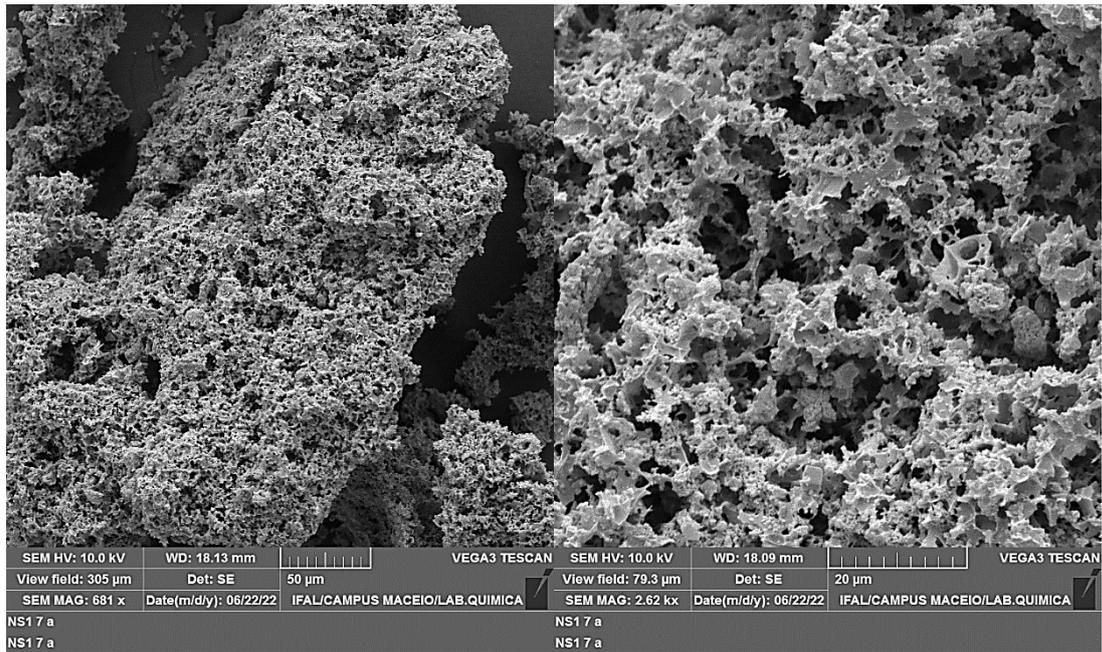
Fonte: Autor, 2022.

Figura 30 - Imagens de MEV do *Biochar 216*



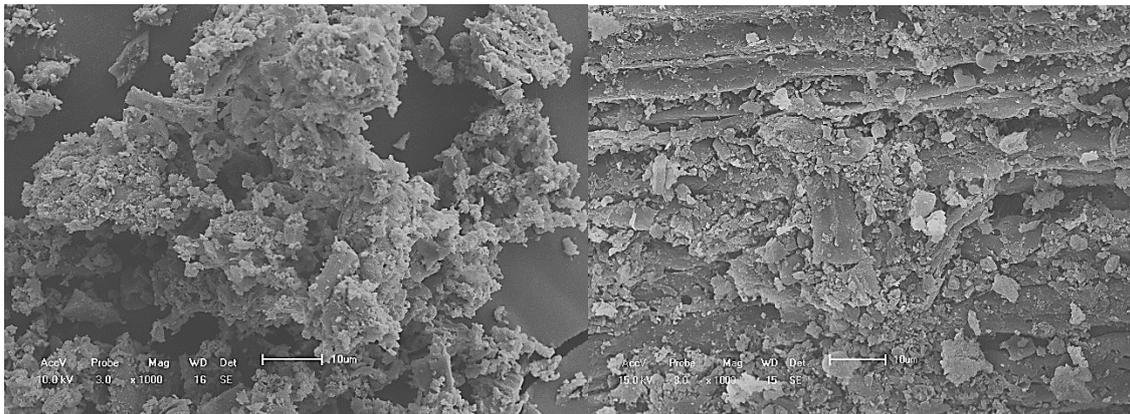
Fonte: Autor, 2022.

Figura 31 - Imagens de MEV do *Biochar* 316



Fonte: Autor 2020.

Figura 32 - Microscopia Eletrônica de Varredura do *Biochar* sem catalisador



Fonte: Autor, 2022.