



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS DE PALMAS
CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

ALEXANDRE COTRIN DA SILVA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA PIRÓLISE DE VAGENS DE FLAMBOYANT
(*DELONIX REGIA*)**

Palmas - TO
2022

ALEXANDRE COTRIN DA SILVA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA PIRÓLISE DE VAGENS DE FLAMBOYANT
(*Delonix regia*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental, como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

Palmas - TO
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

- S586p Silva, Alexandre Cotrin da.
Produção de carvão ativado a partir da pirólise de vagens do Flamboyant (Delonix regia). / Alexandre Cotrin da Silva. – Palmas, TO, 2022.
73 f.
- Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) Profissional em Engenharia Ambiental, 2022.
Orientador: Marcelo Mendes Pedroza
1. Carvão ativado. 2. Delonix regia. 3. Vagens de Flamboyant. 4. Pirólise. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALEXANDRE COTRIN DA SILVA

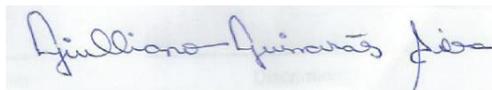
PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA PIRÓLISE DAS VAGENS DE
FLAMBOYANT (*Delonix regia*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Nível Mestrado Profissional, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. A presente dissertação foi aprovada pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo relacionados:

BANCA EXAMINADORA



Dr. Marcelo Mendes Pedroza (Presidente)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins



Dr. Giulliano Guimarães Silva (Membro Titular Interno)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins



P/ Dra. Magna Angélica dos Santos Bezerra Sousa (Membro Titular Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Aprovada em: 14 de outubro de 2022.

Dedico

*Aos meus pais, **Edson Cotrin e Maria da Glória**, pela
minha vida e, independente da distância, se mantêm em
meus pensamentos.*

*À minha “quilida”, **Marina Monteiro**, com quem
compartilho meus dias.*

*E ao meu filho, **Lucas Cotrin**, pelo seu sorriso, sua risada
e sua alegria que trazem paz ao meu coração.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, **Edson Cotrin** e **Maria da Glória**, pelos ensinamentos e valores, os quais me moldaram e regem minha vida.

À minha noiva, **Marina Monteiro**, pelo amor, companheirismo e dedicação, por ser a minha tempestade em meio ao meu refúgio.

Aos meus sogros, “**seu**” **Cairo** e “**dona**” **Suzana**, por me acolherem como um filho e fazerem me sentir como parte da família.

Ao meu orientador, **Professor Doutor Marcelo Mendes Pedroza**, que me acolheu em meio às adversidades durante este caminho, não há palavras suficientes para expressar minha gratidão, apenas espero que um dia possa retribuir tudo o que fez por mim.

Ao corpo docente do **Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins**, pelos ensinamentos compartilhados.

Ao **Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO)**, campus Palmas, por todo o suporte e apoio no desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos, que mesmo distante se fazem presentes na minha vida.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Deixo aqui o meu muito obrigado.

"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê."

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo produzir carvão ativado utilizando vagens de Flamboyant como material precursor. A pesquisa teve as seguintes fases: caracterização da biomassa, pirólise da biomassa e caracterização do carvão ativado. A biomassa foi caracterizada através da análise imediata (umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo), análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio), análise de materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A pirólise da biomassa aconteceu em um reator de leito fixo com tempo de reação de 30 minutos. Foram estudadas duas variáveis na pirólise da biomassa: (a) temperatura do processo (408, 450, 550, 650 e 691 °C) e (b) taxa de aquecimento do reator (13, 15, 20, 25 e 27 °C/min). O carvão ativado foi caracterizado pelas análises imediata e elementar, número de iodo e análise termogravimétrica. Foi realizado teste de adsorção de azul de metileno com o carvão produzido durante a pesquisa, sendo estudadas duas variáveis: (a) massa de carvão (0,2; 0,4 e 0,6 g) e (b) concentração do corante (20, 60 e 100 mg/L), com tempo de adsorção de 30 minutos. O teor de material volátil e cinzas nas amostras de vagens de Flamboyant foram de 80 e 2,4 %, respectivamente. Os teores médios de celulose, hemicelulose e lignina nas vagens de Flamboyant foram de 27,0; 24,5 e 28,0 %. A relação C/H para as vagens de Flamboyant foi de 7,3. Os dados obtidos durante a pirólise da biomassa indicam que a temperatura do processo teve um coeficiente de regressão negativo (-3,85) para a obtenção do carvão, indicando que o aumento da temperatura de 408 para 691 °C favorece uma diminuição no rendimento do material. Durante a caracterização do carvão produzido foi observada uma relação C/H igual a 28,3, valor esse aproximadamente 4 vezes maior quando se comparado com a biomassa precursora. Na análise termogravimétrica do carvão ativado foi observado um resíduo final de aproximadamente 73 % detectado na temperatura de 900 °C. Durante o teste de adsorção de azul de metileno utilizando amostra de carvão ativado produzido nesse trabalho de investigação, foram obtidos resultados de eficiência de remoção do corante superiores a 93 %. Para a resposta do planejamento experimental razão de adsorção (Q), a massa do carvão e concentração do corante (ambas com p-valor menor ou igual a 0,05) são variáveis com efeitos estatisticamente significativos na etapa de adsorção. Os dados apresentados mostram que a temperatura do processo de fabricação do carvão interfere no Número de Iodo do material adsorvente. O menor número de iodo observado foi de 110 mgI₂/g, sendo o valor de 623 mgI₂/g obtido para amostra de carvão produzido a 691 °C.

Palavras-chave: Carvão ativado; *Delonix regia*; Vagens de Flamboyant; Ativação física; Pirólise.

ABSTRACT

This work aims to produce activated carbon using Flamboyant pods as precursor material. The research had the following phases: biomass characterization, biomass pyrolysis and activated carbon characterization. Biomass was characterized through immediate analysis (moisture, volatile material, ash and fixed carbon), elemental analysis (carbon, hydrogen, nitrogen), analysis of lignocellulosic materials (cellulose, hemicellulose and lignin), thermogravimetric analysis (TG) and spectroscopy of Fourier transform infrared (FTIR). Biomass pyrolysis took place in a fixed bed reactor with a reaction time of 30 minutes. Two variables were studied in the pyrolysis of biomass: (a) process temperature (408, 450, 550, 650 and 691 °C) and (b) reactor heating rate (13, 15, 20, 25 and 27 °C/ min). Activated carbon was characterized by immediate and elemental analysis, iodine number and thermogravimetric analysis. A methylene blue adsorption test was carried out with the carbon produced during the research, and two variables were studied: (a) carbon mass (0.2; 0.4 and 0.6 g) and (b) dye concentration (20, 60 and 100 mg/L), with adsorption time of 30 minutes. The volatile material and ash content in the Flamboyant pod samples were 80 and 2.4%, respectively. The average contents of cellulose, hemicellulose and lignin in Flamboyant pods were 27.0; 24.5 and 28.0%. The C/H ratio for Flamboyant pods was 7.3. The data obtained during the pyrolysis of the biomass indicate that the temperature of the process had a negative regression coefficient (-3.85) for obtaining coal, indicating that the increase in temperature from 408 to 691 °C favors a decrease in the yield of the material. During the characterization of the charcoal produced, a C/H ratio of 28.3 was observed, a value approximately 4 times higher when compared to the precursor biomass. In the thermogravimetric analysis of activated carbon, a final residue of approximately 73% was observed, detected at a temperature of 900 °C. During the methylene blue adsorption test using a sample of activated carbon produced in this investigation, results of dye removal efficiency above 93% were obtained. For the response of the experimental design adsorption ratio (Q), carbon mass and dye concentration (both with p-value less or equal to 0,05) are variables with statistically significant effects in the adsorption step. The data presented show that the temperature of the coal manufacturing process interferes with the Iodine Number of the adsorbent material. The lowest iodine number observed was 110 mgI₂/g, with a value of 623 mgI₂/g obtained for a sample of coal produced at 691 °C.

Keywords: Activated carbon; *Delonix regia*; Flamboyant pods; Physical Activation; Pyrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 4-1: Área urbana sem arborização | 18 |
| Figura 4-2: Área urbana arborizada | 19 |
| Figura 4-3: Flamboyant..... | 21 |
| Figura 4-4: Vagens do Flamboyant..... | 22 |
| Figura 4-5: Sementes do Flamboyant | 23 |
| Figura 4-6: Principais componentes da biomassa | 24 |
| Figura 4-7: Imagem microscópica dos poros do carvão ativado..... | 27 |
| Figura 5-1: Etapas da pesquisa..... | 31 |
| Figura 5-2: Vagens de Flamboyant | 32 |
| Figura 5-3: Amostra preparada para o ensaio | 32 |
| Figura 5-4: Reator empregado no ensaio da Pirólise | 36 |
| Figura 5-5: Autoclave empregado na geração de vapor aquecido | 37 |
| Figura 5-6: Planejamento experimental adotada na pirólise da biomassa | 37 |
| Figura 5-7: Ensaios de adsorção..... | 39 |
| Figura 5-8: Curva de calibração dos padrões de azul de metileno..... | 40 |
| Figura 6-1: Curva de degradação térmica da vagem de Flamboyant | 47 |
| Figura 6-2: Análise FTIR das vagens de Flamboyant..... | 49 |
| Figura 6-3: Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial DCCR para a obtenção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant..... | 51 |
| Figura 6-4: Valores experimentais versus valores preditos, para a obtenção de rendimento de carvão a partir da pirólise do sabugo de milho..... | 53 |
| Figura 6-5: Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant, com os fatores Temperatura (Temp. °C) e Taxa de aquecimento (°C/min)... | 56 |
| Figura 6-6: Curvas de contorno que representam a obtenção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant. | 56 |
| Figura 6-7: Curva da degradação termogravimétrica do carvão ativado proveniente de vagens de Flamboyant | 59 |
| Figura 6-8: Gráfico de Pareto da razão máxima de adsorção (q) do carvão ativado produzido nessa pesquisa..... | 61 |
| Figura 6-9: Valores analisados versus os valores pressupostos da razão de adsorção do carvão..... | 63 |
| Figura 6-10: Gráfico de superfície de resposta que representa a razão de adsorção do carvão desta pesquisa | 64 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 5-1: Níveis dos Fatores empregados durante a Pirólise de biomassa..... | 38 |
| Tabela 5-2: Ordem dos experimentos empregados no planejamento experimental..... | 38 |
| Tabela 5-3: Fatores e níveis empregados | 40 |
| Tabela 5-4: Fatores e níveis empregados | 41 |
| Tabela 6-1: Resultados das análises Gravimétricas e Elementar das amostras de lodos de esgotos | 42 |
| Tabela 6-2: Rendimento de carvão obtido no Planejamento DCCR durante a pirólise de vagens de Flamboyant em reator de leito fixo..... | 50 |
| Tabela 6-3: Coeficientes de Regressão do Planejamento DCCR obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise de vagens de Flamboyant em intervalo de 95% de confiança.. | 54 |
| Tabela 6-4: ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de vagens de Flamboyant em reator de leito fixo. | 55 |
| Tabela 6-5: Resultados obtidos por meio da análise imediata do carvão ativado | 57 |
| Tabela 6-6: Resultados obtidos no teste de adsorção sob efeito das duas variáveis independentes (massa de carvão e concentração da solução do corante)..... | 60 |
| Tabela 6-7: Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para definição da razão de adsorção do carvão ativado de vagens de Flamboyant..... | 61 |
| Tabela 6-8: ANOVA para razão de adsorção no teste de azul de metileno. | 62 |
| Tabela 6-9: Determinação do Número de iodo dos carvões pirolíticos produzidos a partir de vagens de Flamboyant | 65 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. JUSTIFICATIVA | 15 |
| 3. OBJETIVOS | 17 |
| 3.1. OBJETIVO GERAL | 17 |
| 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 4. REVISÃO DA LITERATURA | 18 |
| 4.1. ARBORIZAÇÃO URBANA..... | 18 |
| 4.2. GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS | 20 |
| 4.3. FLAMBOYANT..... | 20 |
| 4.4. BIOMASSA | 23 |
| 4.5. PIRÓLISE..... | 24 |
| 4.6. CARVÃO ATIVADO..... | 25 |
| 4.6.1. Utilização do carvão ativado..... | 28 |
| 4.6.2. Classificação dos tipos de carvão ativado em função dos poros | 29 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 5.1. COLETA E PREPARO DA AMOSTRA..... | 32 |
| 5.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO | 33 |
| 5.2.1. Análise imediata do resíduo..... | 33 |
| 5.2.2. Densidade aparente e Materiais Lignocelulósicos | 34 |
| 5.2.3. Análises Instrumentais | 35 |
| 5.3. PIRÓLISE DO RESÍDUO..... | 36 |
| 5.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 37 |
| 5.4.1. Delineamento composto central rotacional (DCCR)..... | 37 |
| 5.5. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO | 39 |
| 5.5.1. Análise imediata, densidade e determinações instrumentais | 39 |
| 5.5.2. Determinação do Número de Iodo e Testes de adsorção em carvão ativado.... | 39 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 6.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA | 42 |
| 6.1.1. Análises Imediata, Elementar e de Materiais Lignocelulósicos das vagens de Flamboyant | 42 |

| | |
|---|-----------|
| 6.1.2. Análise termogravimétrica (TGA) das vagens de Flamboyant..... | 47 |
| 6.1.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier (FTIR) | 48 |
| 6.2. RENDIMENTO DE CARVÃO OBTIDO DURANTE A PIRÓLISE DE VAGENS DE FLAMBOYANT | 49 |
| 6.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO OBTIDO NA PIRÓLISE..... | 57 |
| 6.3.1. Caracterização química do carvão ativado | 57 |
| 6.4. TESTE DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO..... | 59 |
| 6.5. DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE IODO (I ₂) | 65 |
| 7. CONCLUSÕES | 67 |
| REFERÊNCIAS..... | 68 |

1. INTRODUÇÃO

Há muito tempo têm-se utilizado plantas em vias públicas pelos mais diversos motivos e essa ideia foi se difundindo até chegar ao conceito de arborização urbana que se tem hoje, que, conforme Silva, Paiva e Gonçalves (2007), é o conjunto de áreas públicas ou privadas de uma cidade, nas quais predomina a vegetação arbórea ou em estado natural, como em parques, bosques, praças e vias públicas. A sua presença no meio urbano traz uma série de benefícios ecológicos, estéticos, econômicos e sociais, e desempenha um papel importante na qualidade de vida da população.

A *Delonix regia*, popularmente conhecida como flamboyant devido à cor vermelha de suas flores, é uma espécie exótica invasora, originária da ilha de Madagascar. Possui copas largas, um longo ciclo de vida, apresenta rápido crescimento, podendo chegar até 1,5 metros ao ano, pode ser cultivada tanto em regiões de baixa quanto de alta umidade e, também pela sua beleza e exuberância, está presente na maioria dos centros urbanos (JULCEIA, 2014).

Entretanto, uma árvore do porte do flamboyant acaba apresentando uma alta produção de resíduos que, por sua vez, e assim como os resíduos de várias outras espécies, necessitam de uma destinação adequada pois muitas vezes acabam sendo descartados de maneira imprópria, o que pode resultar em alguns inconvenientes como, por exemplo, alagamento de determinadas regiões ocasionado pelo entupimento de bueiros e comprometimento das estruturas de drenagem pluvial ou, ainda, a poluição das águas devido à contaminação por produtos provenientes da degradação desses materiais, dentre outros.

Em 2010, através da Lei nº 12.305, surgiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos que, além de proibir a destinação inadequada de resíduos vegetais, também estabeleceu que os municípios devem elaborar Planos Municipais de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos, ou seja, definir procedimentos e regras que devem ser seguidos tanto pelos cidadãos quanto pelas empresas para que haja uma gestão adequada destes materiais (Brasil, 2012). É importante ressaltar que a PNRS preconiza não só questões referentes à destinação final no que diz respeito à eliminação dos resíduos gerados pelas podas, mas também o reaproveitamento deles, inclusive no que remete à questão energética, visto que esse material, neste caso, atua como biomassa, ou seja, são matéria orgânica proveniente de fonte recorrente ou renovável, como define Donate (2014).

No Brasil os resíduos de poda urbana são na sua grande maioria depositados em aterros ou lixões, contribuindo para a produção de metano e acelerando o preenchimento das valas e por consequência acelerando o esgotamento das áreas dos aterros (CORTEZ, 2011). Essa biomassa, por sua vez, pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de carvão ativado através do processo de pirólise que, para Pedroza (2011), é o processo pelo qual a matéria orgânica será decomposta termicamente em ambiente desprovido de oxigênio, onde não ocorra a gaseificação acentuada desta matéria.

Conforme observado por Manguiera (2014), o carvão ativado possui uma área superficial elevada devido à sua alta porosidade e essas características conferem ao material poder de purificação, desodorização e clarificação tanto de líquidos como de gases. Por esse motivo, o carvão ativado tem sido amplamente utilizado para remover impurezas que estejam dissolvidas nos produtos a serem tratados.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo oferecer um destino adequado aos resíduos verdes advindos da manutenção da arborização urbana, neste caso, da *Delonix regia*. E, ainda, avaliar a qualidade do carvão ativado obtido através da pirólise da biomassa desta espécie.

2. JUSTIFICATIVA

A Política Nacional de Resíduos Sólidos estabelece no art. 7º, XIV, o “incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltado para a melhoria dos processos produtivos e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético”. Sendo assim, muitos municípios implementaram medidas de gestão dos resíduos provenientes da arborização urbana, a exemplo de Palmas-Tocantins que utiliza materiais provenientes dos serviços de capinação, roçada e poda, para a produção de adubo. Os resíduos dessas atividades são recolhidos e enviados para o viveiro municipal, onde são triturados, ainda sem controle da quantidade e sem separação e identificação das espécies. Posteriormente, são enviados para a compostagem onde ocorre também a adição de inoculantes, como fungos, com o objetivo de acelerar o processo (PLANO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO DE PALMAS-TO, 2014).

Embora em Palmas-TO exista uma boa estratégia de destinação dos resíduos verdes, o intuito deste trabalho é propor um uso alternativo para alguns destes materiais.

Desde a década de 50 o carvão ativado tem sido amplamente utilizado em uma grande variedade de segmentos. Devido a isso, existem vários estudos com o objetivo de qualificar os carvões provenientes das mais diversas matérias-primas, conforme exemplifica Gomes e Maia (2013), cana-de-açúcar, casca de arroz, sabugo e palha de milho, etc.

Os produtores de carvão ativado reportam os impactos no custo operacional devido às crescentes exigências de se utilizar a mão de obra e adquirir matéria-prima de forma legalizada. Segundo Machado (2019), o carvão ativado é usado em várias indústrias para purificação de ar, remediação de águas subterrâneas, limpeza de derramamentos entre outros, com uma estimativa de um gasto de US \$ 3,0 bilhões em 2015.

Os gastos com a aplicação de carvão ativado no tratamento de água vêm aumentando nos últimos anos. Em 2018 foi empregado 4700 kg de carvão ativado no tratamento de Água da ETA 006 no mês de outubro, com um custo do produto químico de R\$ 3,89/kg, segundo dados fornecidos pela Empresa BRK Ambiental (MACHADO, 2019).

A fabricação desses materiais adsorventes possui um custo elevado devido à origem e ao valor da matéria-prima utilizada. Nesse sentido, o presente estudo apresenta a alternativa de

se empregar uma matéria prima de baixo custo, substituindo as convencionais, já que as vagens da espécie *Delonix regia* representam um constituinte abundante no volume das podas de árvores coletadas nas cidades, são fáceis de serem identificadas e coletadas, além de serem consideradas um bom material precursor para a produção de carvão ativado devido a sua constituição química que é abundante em celulose, hemicelulose e principalmente lignina.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Utilizar as vagens de flamboyant para a preparação de carvão ativado através do processo de pirólise.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a biomassa a ser empregada nesta pesquisa;
- Efetuar a pirólise das vagens de Flamboyant para obtenção de carvão;
- Caracterizar o carvão ativado resultante do processo.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Arborização Urbana

A urbanização brasileira começou a se consolidar por volta de 1930 à 1950, período marcado principalmente pelo processo de industrialização que influenciou diretamente na migração populacional de zonas rurais para zonas urbanas. Segundo a Agência Brasil hoje, mais de 84% da população brasileira está concentrada nas cidades e, por conta disso e de todas as atividades decorridas dessa ocupação, pode-se observar também a incidência e o aumento dos mais diversos problemas ambientais como, por exemplo, poluição hídrica e atmosférica, poluição visual e sonora, substituição da cobertura vegetal por solos impermeabilizados, dentre outros.

Para que os habitantes das zonas urbanas tenham uma melhor qualidade de vida é importante conhecer, analisar e planejar as estruturas e funções fundamentais de uma cidade de forma que elas atendam as questões econômicas, sociais e também ambientais. Neste último, em especial, pode-se destacar a valia da arborização urbana (Figura 4-1).



Figura 4-1: Área urbana sem arborização

Fonte: Correio Braziliense, 2017. Disponível em:

<https://www.correiobraziliense.com.br/app/noticia/cidades/2017/11/16/interna_cidadesdf,641270/sem-arborizacao-cidades-do-df-sofrem-mais-em-epocas-de-calor-e-de-sec.shtml>

Zonas urbanas que possuem uma boa arborização, conseqüentemente, também apresentam maior estabilidade climática (por meio da diminuição da amplitude térmica e do melhor direcionamento e controle da velocidade dos ventos), como demonstra Sanchotene (1994) e Vidal e Gonçalves (1999), melhor qualidade do ar, não só redução da poluição sonora e visual mas também a ornamentação das cidades e até mesmo a própria população se beneficia disso com a melhoria da sua saúde física e mental, através da prática de atividades físicas ao ar livre, passeios em família, espaços sombreados para uma boa leitura, dentre outros (Figura 4-2).



Figura 4-2: Área urbana arborizada

Fonte: Casa Vogue, 2020. Disponível em:

<<https://casavogue.globo.com/Arquitetura/Cidade/noticia/2020/04/brasilia-faz-60-anos-confira-60-razoes-para-amar-cidade.html>>

Uma cidade arborizada tem seus benefícios, mas também exige cuidados. A vegetação, sem manutenção adequada, pode causar prejuízos como interferências na rede elétrica, quebra de calçadas, acúmulo de folhas, flores ou até mesmo frutos em vias públicas, obstrução de redes pluviais, etc. Essa necessidade de manutenção da arborização já é conhecida e praticada por muitos gestores através, principalmente, das podas das árvores. Porém, a problemática que se observa é a falta de uma melhor destinação dos copiosos resíduos produzidos.

4.2. Gestão de resíduos sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos surgiu através da Lei nº 12.305/2010, que não só proíbe a destinação inadequada de resíduos vegetais, mas também estabelece que os municípios devem elaborar Planos Municipais de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos (PMGIRS).

O PMGIRS define procedimentos e regras para que haja uma gestão adequada destes materiais, e essa normativa deve ser seguida tanto pelos cidadãos quanto pelas empresas.

Em obediência à referida lei, a Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMARH/TO), em parceria com o Ministério do Meio Ambiente (MMA), finalizou o Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Tocantins (PERS-TO) em junho de 2017.

O PERS-TO contém diretrizes e metas que incentivam os municípios a adotarem e compartilharem ações regionalizadas para aumentar as taxas de aproveitamento dos resíduos e redução dos custos envolvidos nesse processo, além de ter também como objetivo direcionar o Estado no que diz respeito às decisões que devem ser tomadas no enfrentamento dos principais problemas decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos, ou seja, ele é um instrumento de planejamento e gestão.

4.3. Flamboyant

Por ser uma árvore grande, que oferece um bom sombreamento devido às suas largas copas e por ter uma beleza ímpar, sendo considerado uma das mais belas árvores existentes, o flamboyant (*Delonix regia*) é uma espécie que costuma estar presente nas áreas urbanas arborizadas.

Essa espécie tem origem africana, mais especificamente a costa leste da África, nas ilhas de Madagascar e outras ilhas do Oceano Índico. Atualmente, é uma planta encontrada nos mais diversos países do mundo, inclusive no Brasil, que recebeu suas primeiras mudas no início do século XIX e, com o tempo, se espalhou por todo o território brasileiro, sendo encontrada desde o litoral do país até o seu interior (VARGAS, 2010).

Seu nome científico vem do grego *délos* (visível) e *onyx* (pequeno grifo) porque remete à forma que seus segmentos florais apresentam. Já seu nome comum mais conhecido,

Flamboyant (Figura 4-3), significa flamejante, vem do francês e faz referência a cor vermelha das suas flores, embora existam outras variações de tonalidades. E também há quem o chame de flor do paraíso, pau-rosa, acácia-rubra, árvore flamejante ou guarda sol em chamas. (VARGAS, 2010) Pertence à família *Fabaceae* (leguminosas) e à subfamília *Caesalpinioideae* (mesma do pau-brasil).



Figura 4-3: Flamboyant

Fonte: Construindodecor, 2016. Disponível em:
<<https://construindodecor.com.br/flamboyant/>>

O flamboyant tem seu ciclo de vida do tipo perene, ou seja, é uma árvore que possui um longo ciclo de vida e, desde que a terra seja bastante porosa e com boa drenagem, ele pode ser cultivado tanto em terreno seco quanto úmido. Em locais onde a umidade é baixa e as estações são bem demarcadas, quando chega o outono e o inverno, o flamboyant apresenta características de árvore decídua, ou seja, perde todas as suas folhas. Já em regiões onde a umidade é alta e não existe muita diferença entre as estações de inverno e verão, o flamboyant apresenta características de árvore semi-decídua, perde folhas durante o ano todo, porém a perda não é completa.

O crescimento da árvore do flamboyant acontece de maneira rápida, podendo atingir até 1,5 metros a cada ano. Se cultivados em regiões de clima quente, ao chegar na idade adulta, as árvores podem apresentar, aproximadamente, 15 metros de altura e um tronco com 90 centímetros de diâmetro.

Segundo VARGAS (2010), O flamboyant também se caracteriza por ser uma árvore com tronco cilíndrico, ereto, mais espesso em sua base e, na porção superior, apresentar ramificações. Sua copa é bastante ampla, chegando a apresentar até 10 metros de diâmetro, os galhos são numerosos, longos e possuem um crescimento irregular.

As folhas do flamboyant possuem uma haste, ou seja, são pecioladas, e possuem um revestimento de pêlos curtos e finos, tendo um comprimento, em média, de 30 a 60 centímetros. As flores da *Delonix regia* podem atingir até 7 centímetros de comprimento, possuem cinco pétalas com uma coloração que pode variar do vermelho-escarlate ao alaranjado e nascem formando grandes cachos. As vagens (Figura 4-4) são os frutos do flamboyant, que apresentam um formato achatado, alongado e recurvado, de coloração marrom ao amadurecerem, e seu tamanho varia de 5 a 7 centímetros de largura por 40 a 60 centímetros de comprimento. Dentro das vagens são encontradas as suas sementes (Figura 4-5), que são ovaladas e achatadas, e bastante numerosas (VARGAS, 2010).



Figura 4-4: Vagens do Flamboyant

Fonte: Meu cantinho verde, 2013. Disponível em:
<https://www.meucantinhoverde.com/2011/10/normal-0-21-microsoftinternetexplorer4_19.html>



Figura 4-5: Sementes do Flamboyant

Fonte: Meu cantinho verde, 2013. Disponível em:
<https://www.meucantinhoverde.com/2011/10/normal-0-21-microsoftinternetexplorer4_19.html>

4.4. Biomassa

Qualquer matéria orgânica que esteja disponível em uma base renovável ou recorrente (como, por exemplo, vegetais, resíduos de origem animal, alimentos agrícolas, etc.) pode ser considerada como biomassa (KAMM ET AL., 2006).

GOMES e MAIA (2013) afirmam que biomassa é qualquer organismo biológico que pode ser utilizado para produção de energia e os mais comumente utilizados para este fim são os resíduos agroindustriais (cana-de-açúcar, casca de arroz, sabugo e palha de milho, etc), lixo urbano e o próprio esgoto.

Para VIEIRA et al., (2014), a biomassa pode ser definida como toda a matéria orgânica, composta por diferentes células que apresentam estrutura e função de acordo com a espécie da qual provém, e que pode ser utilizada com a finalidade de produção de energia (também chamada de bioenergia).

A biomassa apresenta vantagens bastante relevantes sobre o uso dos combustíveis fósseis tradicionais, que são a não emissão líquida de CO₂ e possuem baixíssimas concentrações de nitrogênio e enxofre.

Em geral, os principais componentes da biomassa costumam ser o amido, a celulose, alguns tipos de óleos, a hemicelulose e a lignina, sendo estes dois últimos encontrados principalmente em madeiras, palhas e gramíneas (Figura 4-6).

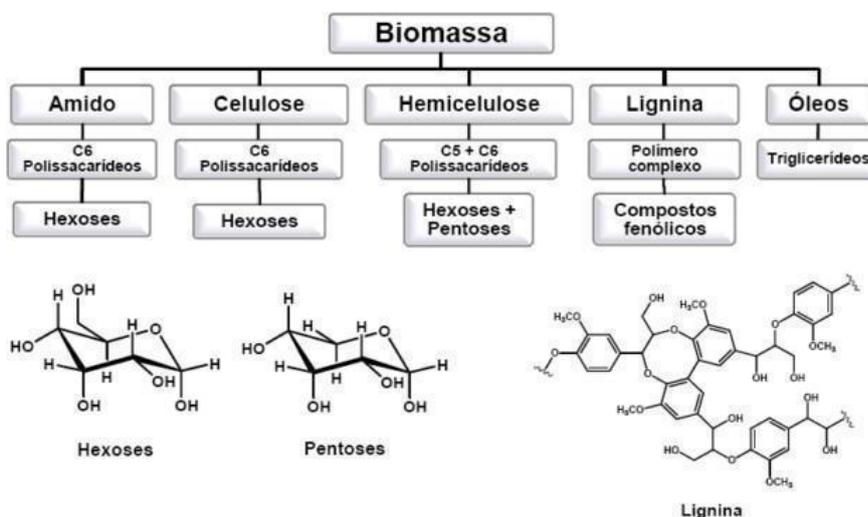


Figura 4-6: Principais componentes da biomassa
Fonte: DONATE (2014)

4.5. Pirólise

A pirólise é o processo pelo qual a matéria orgânica será decomposta termicamente em ambiente desprovido de oxigênio, onde não ocorra a gaseificação acentuada desta matéria (PEDROZA, 2011) e, segundo LIM et al., 2012, o rendimento final desse processo será determinado pelas condições de operação do sistema. Os produtos resultantes da pirólise são compostos que se apresentam em diversas formas, sendo elas: gás, líquido e resíduos sólidos ricos em carbono que, no caso deste trabalho, é o produto de maior interesse.

O processo de pirólise pode ser de dois tipos: rápida, onde seu produto é o bio-óleo, ou convencional, onde o produto é especificamente o carvão (VIEIRA, 2009 apud PEDROZA, 2011).

Quando se trata da pirólise onde a matéria orgânica é, especificamente, a madeira, o processo é altamente complexo, composto por uma série de reações químicas e envolve, ainda, etapas de transferência de massa e calor (YANG et al., 2007). Nesse caso, a pirólise será um processo do tipo físico-químico e os produtos serão em maior parte o carvão vegetal, representando o resíduo sólido rico em carbono, e uma outra parte chamada de fração volátil,

que é composta tanto por vapores orgânicos condensáveis quanto por gases não condensáveis (ANTAL JR., 2003).

De maneira geral, a pirólise de uma biomassa é considerada como a sobreposição da decomposição dos seus componentes. No caso da madeira, especificamente, além de ocorrer a perda de água do material, os componentes decompostos são a celulose, as hemiceluloses e as ligninas.

A celulose é um polissacarídeo formado por unidades de β -D-anidroglicopirranose que, por sua vez, são unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$ (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL et al., 2005) e em temperaturas entre 315 a 400°C ocorre a degradação deste polímero (YANG et al., 2007). Na maioria das madeiras, considerando a porção de matéria seca que as compõem, a celulose é o componente presente em maior quantidade, representando de 40 a 45% da sua constituição.

As hemiceluloses são polímeros amorfos que apresentam baixo peso molecular e sua estrutura é composta por uma cadeia central, de unidades repetitivas, juntamente com diversas cadeias laterais e ramificações (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL et al., 2005). Sua degradação ocorre em temperaturas compreendidas entre 190 e 360° C (Shen et al., 2010). Na maioria das madeiras, em se tratando da porção de massa seca, as hemiceluloses são componentes presentes na sua constituição em uma proporção que varia entre 20 e 30% da sua massa total (SJÖSTRÖM, 1993).

As ligninas, por sua vez, são macromoléculas amorfas, tridimensionais e ramificadas que tem como unidade básica o fenilpropano, as ligações da sua cadeia são dos tipos carbono-carbono (C-C) e éter (C-O-C) (ROWELL et al., 2005). Pode-se considerar que a degradação térmica das ligninas se dá como um conjunto de diversas reações que ocorrem paralelamente, as temperaturas envolvidas neste processo possuem uma variação de grande amplitude, iniciando em 100°C e podendo alcançar temperaturas propínquas à 900°C (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003; YANG et al., 2007).

4.6. Carvão ativado

O carvão tem sua origem datada dos períodos Permiano e Carbonífero Inferior, cerca de 280 milhões de anos atrás. No Brasil, o carvão foi identificado pelas primeiras vezes no Rio

Grande do Sul (1795), em Santa Catarina (1823) e no Paraná (1928) (GERMANI, 2010 *apud* CAVALCANTE, 2015).

Para iluminar as cavernas ou até mesmo para se aquecer, o homem primitivo utilizava pedaços de madeira em chamas e, provavelmente, não muito tempo depois, percebeu que também poderia utilizar a madeira queimada, ou seja, o carvão vegetal, para estes fins, visto que ela não produzia chamas e nem tanta fumaça, além de produzir calor de uma forma mais controlada (JUVILLAR, 1980).

À medida que a humanidade foi evoluindo, o uso do carvão vegetal também se tornou mais frequente até que, de maneira geral, acabou sendo substituído por combustíveis fósseis. Mas, em alguns casos, ainda é utilizado e, até mesmo de maneira imprescindível, em alguns países subdesenvolvidos como combustível (GUARDABASSI, 2006).

Já o carvão ativado, que é um produto usualmente obtido a partir precursores com alto teor de carbono e quimicamente inativo, tem seus registros datando de aproximadamente 1500 a.C., onde os egípcios o utilizavam tanto como agente purificante como para fins medicinais, devido à sua alta capacidade de adsorção. Há registros também na Índia, onde os mais antigos hindus utilizavam o carvão vegetal para purificar a água e utilizá-la para consumo humano (LIMA et al, 2016).

Em 1900 surgiu a primeira indústria voltada para a fabricação de carvão ativado, que seria utilizado no processo de refinamento de açúcar. (MOLINA-SABIO et al., 1995). Na I Guerra Mundial, o carvão ativado foi amplamente utilizado nas máscaras de gás (PATRICK, 1995). E após a década de 50 sua maior aplicação passou a ser para o controle da emissão de poluentes e para a purificação de água. Devido à essa ampla utilização, foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó.

Portanto, devido às suas características de porosidade desenvolvida e, conseqüentemente, alta área superficial, que conferem ao material propriedades como poder de purificação, desodorização e clarificação tanto de líquidos como de gases, o carvão ativado teve seu uso consagrado, de forma geral, para remover impurezas que estejam dissolvidas nos produtos a serem tratados. Essa remoção ocorre através dos processos de adsorção e retenção, ou seja, as impurezas são atraídas e retidas nos poros (Figura 4-7) presentes no carvão ativado (MANGUEIRA, 2014).

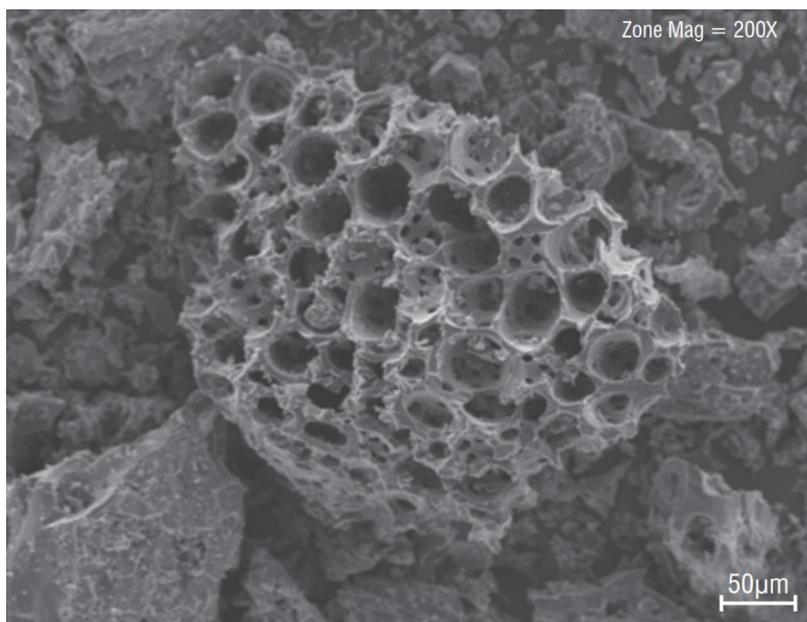


Figura 4-7: Imagem microscópica dos poros do carvão ativado

Fonte: Scielo, 2012. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/j/aa/a/DGq8SdZgFyKnLPvZsWDMdSf/?format=pdf&lang=pt>>

Após a realização da etapa de carbonização, o carvão passa pela etapa de ativação, cujo objetivo é remover alguns componentes orgânicos como, por exemplo, alcatrão, creosoto, naftas e demais resíduos que eventualmente possam obstruir os poros, resultando em um carvão microporoso. A ativação forma sítios eletricamente insaturados, com alta capacidade de adsorção e pode ser realizada de duas formas distintas, através de processos físicos ou processos químicos.

No processo de ativação física ocorre o tratamento térmico do carvão. O material é exposto à alta temperatura, que varia na faixa entre 700 e 1000°C, sob um fluxo de gás oxidante, o qual pode ser vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico, e os gases podem ser usados tanto de forma individual como combinados (NIEDERSBERG, 2012).

Já no processo de ativação química, o carvão é saturado com um agente ativador, o qual pode ser ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), hidróxido de sódio (NaOH), entre outros. O agente ativador, basicamente, possui uma alta capacidade de desidratação que, por sua vez, inibe a formação de betuminosos no interior dos poros quando o carvão passa pela decomposição por pirólise (SCHETTINO JR., 2004).

Os dois métodos de ativação apresentam vantagens e desvantagens entre si, porém, a ativação física se sobressai por apresentar menor custo, uma vez que não demanda a aquisição

de agentes ativadores e nem uma etapa adicional, que seria a de lavagem, além de apresentar menor risco, já que os agentes ativadores podem ser substâncias corrosivas (Maciá-Agulló et al., 2004).

Os carvões ativados podem ser produzidos utilizando-se diversos precursores que, por sua vez, podem ser de natureza mineral ou vegetal. Os combustíveis fósseis advindos de depósitos de matéria vegetal carbonificada ao longo do tempo, classificados como recursos não renováveis, são os precursores minerais para a produção de carvão ativado (BORBA, 2001). Já as biomassas, classificadas como recursos renováveis, são as precursoras vegetais para a produção deste material.

Materiais que possuem alta densidade, baixa emissão de substâncias voláteis, facilidade de ativação, baixa degradação e baixo teor mineral são desejáveis para serem utilizados como precursores na produção de carvão ativado (DĄBROWSKI et al., 2005). Tendo isso em consideração, ultimamente, pesquisadores dos mais diversos locais têm se interessado na busca pela produção de carvão ativado utilizando matérias-primas com essas características e que também sejam de baixo custo (DEMIRBAS, 2009; EL-HENDAWY et al., 2008; PRAHAS et al., 2008). Sendo assim, a utilização de biomassas como precursores têm se mostrado uma excelente opção, visto que atende aos requisitos desejáveis citados anteriormente e, ao mesmo tempo, a reutilização dessas biomassas também ajuda a diminuir os impactos ambientais que são causados devido ao seu descarte e/ou destinação inadequados (NABAIS et al., 2008).

4.6.1. Utilização do carvão ativado

O carvão ativado é amplamente utilizado em processos de purificação nas indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas, no tratamento dos efluentes e gases tóxicos resultantes dessas mesmas indústrias e seus processos, além de fazer parte de diversos tipos de sistemas de filtragem e estar presente também na medicina.

Na medicina, o carvão ativado é utilizado principalmente em casos de intoxicação, seja por alimentos contaminados, produtos químicos, excesso de medicamentos, overdoses, etc. Nas indústrias, ele é o melhor método para adsorver contaminantes em gases e líquidos, além de controlar com muita eficiência os odores oriundos de processos produtivos industriais.

Em todos os casos, o carvão age praticamente da mesma forma. Por possuir uma porosidade muito alta, ele atrai e retém em sua superfície interna um grande volume de

substâncias, até 1000 m² de contaminantes por grama de carvão ativado, sejam eles poluentes, corantes, odores, substâncias tóxicas, dentre outros.

Sendo assim, o carvão ativado é utilizado diariamente nas mais diversas áreas e atividades, e em quantidades bastante relevantes, o que justifica a busca por métodos alternativos de produção desse material.

Dentre os principais usos, pode-se destacar:

- Catalisadores e suportes de catalisadores;
- Controle de poluição do ar;
- Eliminação de sabores e odores indesejáveis, impurezas da água e de gases;
- Filtros e purificadores, tanto residenciais quanto industriais;
- Máscaras respiratórias;
- Filtros de cigarro e de ar condicionado;
- Indústrias químicas e farmacêuticas:
- Purificação de ácidos orgânicos;
- Purificação de gás carbônico;
- Recuperação de solventes;
- Tratamento de águas residuárias e efluentes industriais.
- Recuperação de ouro;
- Redução de acidez, aldeídos, cetonas e álcoois superiores em bebidas destiladas;
- Remoção de cloro (descloração) da água tratada (potável e industrial);
- Retenção de gases e vapores;
- Saneamento de água municipal;
- Separação gás/líquido de petróleo;
- Medicina: hemodiálise, antídoto para envenenamento e intoxicação alimentar.

4.6.2. Classificação dos tipos de carvão ativado em função dos poros

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica o carvão ativado de três formas levando em consideração o tamanho dos poros que possui: (a) Macroporoso; (b) Mesoporoso; (c) Microporoso; (d) Microporoso primários; e (e) Microporoso secundários.

Todos os carvões ativados apresentam macroporos, meso e microporos, primários e secundários, em sua estrutura. O que os classifica, segundo a IUPAC, é a proporção com que eles aparecem no carvão. Fatores como o processo de obtenção e os precursores utilizados também influenciam nessa proporção.

Carvão ativado macroporoso é aquele que apresenta poros com diâmetros superiores a 50 nm. Já os mesoporosos possuem poros com diâmetros de tamanho entre 2 e 50 nm. Os microporosos, por sua vez, apresentam poros com diâmetros menores que 2 nm (ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985).

Os carvões ativados microporosos primários são aqueles em que o diâmetro dos poros apresenta medidas inferiores a 0,8 nm, enquanto que os microporosos secundários tem seus diâmetros entre 0,8 e 2 nm (NABAIS et al., 2008).

A predominância de um determinado diâmetro de poro no carvão ativado influencia diretamente na escolha para uso de cada um deles. Por exemplo, carvões ativados mesoporosos são mais utilizados quando se deseja adsorver moléculas como as de corantes, que são grandes, os mesoporos também suportam uma quantidade maior de adsorvato por poro. Os microporosos são úteis quando é necessário adsorver moléculas pequenas, como solventes comuns e gases. No caso dos carvões ativados macroporosos, existe uma discrepância significativa entre o tamanho dos poros e o tamanho das moléculas de adsorvato. Essa diferença é tão significativa que os poros do carvão ativado acabam funcionando apenas como ductos de transporte para essas moléculas e, por isso, acaba sendo considerada como uma porosidade de superfície externa (WU et al., 2005).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa é do tipo aplicada, explicativa e experimental, sendo definidos três tópicos a serem contemplados no desenvolver das atividades práticas: (a) coleta e preparação do resíduo, (b) pirólise do material e (c) caracterização do carvão obtido no processo (Figura 5-1). Essa pesquisa tem a participação das seguintes instituições: (a) Instituto Federal do Tocantins (IFTO, Campus Palmas) e (b) Universidade Federal do Tocantins.

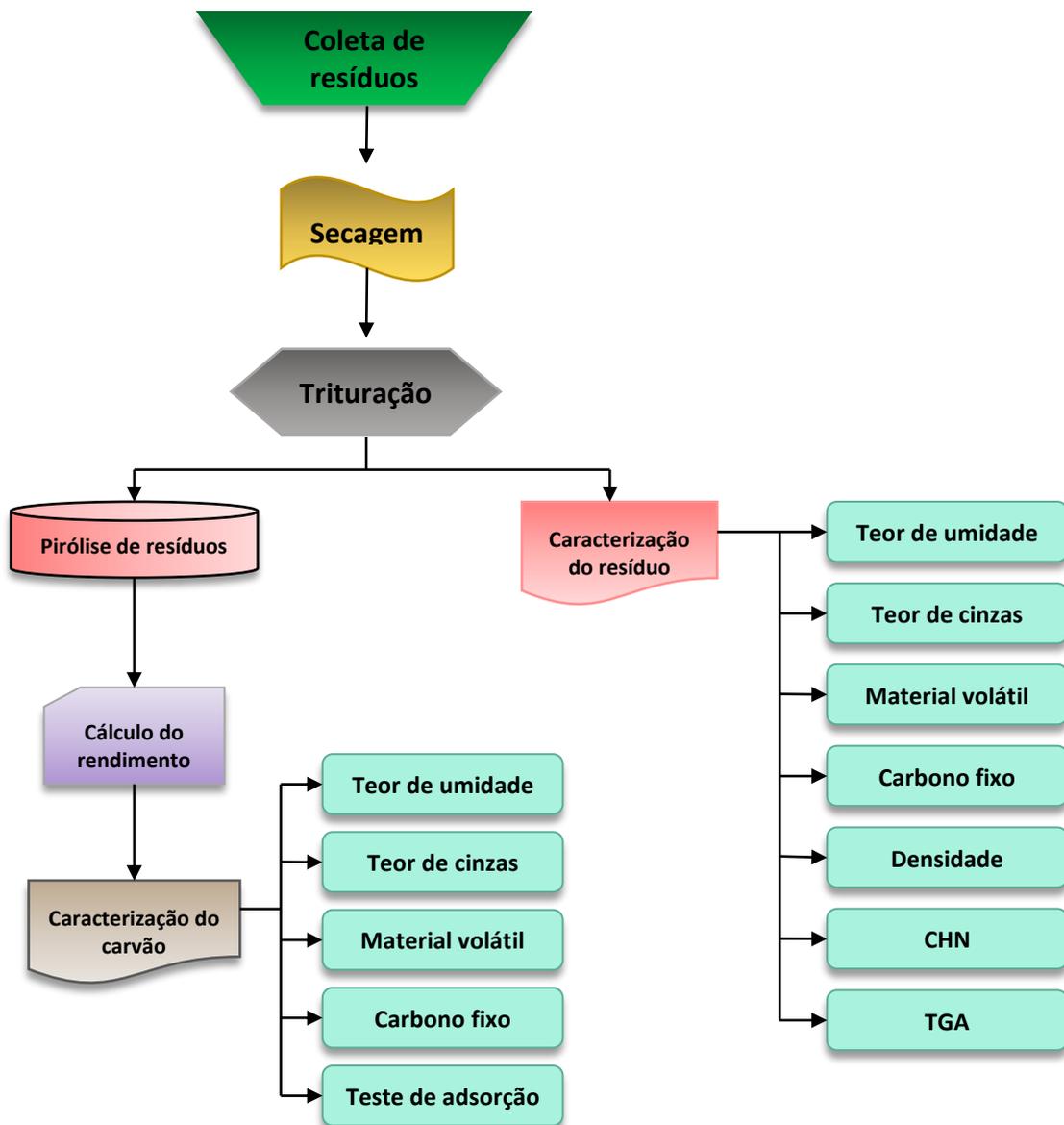


Figura 5-1: Etapas da pesquisa
Fonte: Autor (2022)

5.1. Coleta e preparo da amostra

O material a ser utilizado no trabalho é a poda de árvore, com a segregação da espécie Flamboyant (*Delonix regia*). O resíduo foi coletado nas dependências do município de Palmas – TO. O resíduo *in natura* (Figura 5-2) foi triturado em moinho de facas e peneirado em peneira com abertura de 1,18 mm (ABNT 16, Tyler 14) para garantir a homogeneidade (Figura 5-3). Após isso, foi realizada a secagem dos resíduos a 60 °C até peso constante.



Figura 5-2: Vagens de Flamboyant
Fonte: Autor (2022)



Figura 5-3: Amostra preparada para o ensaio
Fonte: Autor (2022)

5.2. Procedimentos analíticos empregados na caracterização do resíduo

5.2.1. Análise imediata do resíduo

A análise imediata do resíduo foi realizada no laboratório de inovação em aproveitamento de resíduos e sustentabilidade energética (LARSEN), do Instituto Federal do Tocantins – campus Palmas.

5.2.1.1. Umidade

A umidade do resíduo foi determinada conforme metodologia aplicada por Rodrigues (2019) e Pedroza (2011) que, de acordo com a norma ASTM D 3173-87, adiciona-se aproximadamente 1g do resíduo a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Feito isso, a amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110°C por um período de 60 minutos. Em seguida, o cadinho foi colocado em um dessecador por 10 minutos e, logo após, será pesado. Este procedimento foi realizado em triplicata. O teor de umidade foi determinado segundo a Equação (5.1).

$$\% \text{ Umidade} = (A-B) / C \times 100 \quad (\text{Equação 5.1})$$

A= peso do cadinho + amostra, g;

B= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g;

C= peso da amostra, g.

5.2.1.2. Material volátil

Seguindo a metodologia de SÁNCHEZ *et al.* (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa do resíduo de poda de flamboyant foi realizada adicionando aproximadamente 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Posteriormente, a amostra foi aquecida em uma mufla à temperatura de 850 °C, na ausência de oxigênio, durante 7 minutos. O teor de material volátil foi determinado pela Equação 5.2.

$$\% \text{Material Volátil} = ((P+P_0)-P_3)/P_0 \times 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

P= peso do cadinho vazio, g;

P₀= peso da amostra inicial, g;

P₃= peso do cadinho + amostra final, g.

5.2.1.3. Teor de cinzas

Esse teste foi realizado conforme o método sugerido por SANCHEZ *et al.*, (2009) e executado por Rodrigues (2019). Uma massa de aproximadamente 1g do resíduo foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em mufla de marca Coel modelo Hm, a uma temperatura de 710 °C durante 60 minutos em atmosfera oxidante. Na sequência, o cadinho foi colocado em um dessecador por 1 hora e posteriormente pesado. O teor de cinzas foi determinado conforme a Equação 5.3.

$$\% \text{Cinzas} = (B - A) / C \times 100 \quad (\text{Equação 5.3})$$

A= peso do cadinho vazio, g;

B= peso do cadinho + amostra após aquecimento, g.

C= peso da amostra, g;

5.2.1.4. Teor de carbono fixo – CF

Aplicando a metodologia utilizada por Pedroza (2011), o teor de carbono fixo foi determinado por diferença, através da Equação 5.4.

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - (\% \text{Umidade} + \% \text{Cinzas} + \% \text{Material Volátil}) \quad (\text{Equação 5.4})$$

5.2.2. Densidade aparente e Materiais Lignocelulósicos

A densidade aparente é determinada através do método de adição da amostra triturada a uma proveta de 100 mL que se encontra inserida em uma balança analítica zerada anteriormente, assim é estabelecido as massas na ordem sucessiva dos respectivos volumes que a integram: 20, 40, 60, 80 e 100 mL. Foi determinada a densidade, média e o desvio padrão, partindo do princípio de que a densidade é a relação de massa e o volume da amostra.

Foi empregado o método de KLASON na determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina em amostras de lodo de esgoto. O método consiste em extrair os diversos componentes (hemicelulose, celulose e lignina) em 03 etapas, utilizando em sequência os seguintes solventes (detergente neutro, detergente ácido e H_2SO_4 a 72%).

5.2.3. Análises Instrumentais

As análises instrumentais Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar CNH e Termogravimetria foram empregadas para a determinação das características químicas da biomassa in natura.

5.2.3.1. Análise Elementar - CHN

Uma amostra contendo 10 mg de amostra foi submetida a análise elementar para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio baseada no método de Pregl-Dumas. O método consiste na combustão da amostra em uma atmosfera de oxigênio puro e os gases resultantes são quantificados em um detector de condutividade térmica. O ensaio foi realizado em concordância com a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002).

5.2.3.2. Análise Termogravimétrica – TGA

A caracterização termogravimétrica – TGA foi realizada em uma amostra de 5 mg da amostra para monitorar a perda de massa da biomassa em função da temperatura. A caracterização foi realizada no equipamento DSC Q10 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

5.2.3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectrometria é o processo analítico-instrumental baseado nas propriedades de absorção, emissão e reflexão de energia eletromagnética em região específica do espectro (SILVERSTEIN, 2007). A estrutura química da biomassa da amostra foi estudada através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Uma amostra de 2 g de amostra foi submetida à radiação no infravermelho no equipamento Frontier no intervalo das regiões de espectro de $4000 - 540\text{ cm}^{-1}$, resoluções de 4 cm^{-1} e $20\text{ varreduras min}^{-1}$.

5.3. Pirólise do resíduo

Os ensaios de pirólise foram realizados em um reator de leito fixo de aço inox, de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm. O reator (Figura 5-4) será aquecido por forno bipartido reclinável (marca FLYEVER, modelo FE50RPN e linha 05/50) operado em regime de batelada. O gás de arraste empregado na reação foi o vapor da água aquecido a 130 °C em autoclave (Figura 5-5) a uma vazão de 6 mL/min. Cada experimento teve uma duração de 60 min. Para determinar os efeitos da temperatura do reator e da taxa de aquecimento, foi realizado um planejamento experimental do Tipo DCCR durante a pirólise da biomassa. Para fins de Balanço de massa, após resfriamento da planta de pirólise, o carvão foi coletado após o resfriamento do reator à temperatura ambiente.



Figura 5-4: Reator empregado no ensaio da Pirólise
Fonte: Autor (2022)



Figura 5-5: Autoclave empregado na geração de vapor aquecido
Fonte: Autor (2022)

5.4. Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental neste trabalho para verificar os efeitos de duas variáveis (temperatura e taxa de aquecimento) na produção de carvão durante a pirólise de biomassa.

5.4.1. Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Foi verificado através de planejamento multivariável o efeito de dois fatores no sistema de pirólise da biomassa em estudo (Figura 5-6), sendo aplicado um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sem repetições, com 11 tipos de combinações entre os fatores. Os valores mínimos e máximos são apresentados na Tabela 5-1, seguindo recomendações de Sanchez et al., (2009) e Paz et al., (2021).



Figura 5-6: Planejamento experimental adotada na pirólise da biomassa
Fonte: Autor (2022)

Onde:

Fator 1 – temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e **Fator 2** – taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Tabela 5-1: Níveis dos Fatores empregados durante a Pirólise de biomassa

| Fatores | Níveis | | | | |
|------------------------------|--------|------|-----|------|--------|
| | (-1,4) | (-1) | (0) | (+1) | (+1,4) |
| Temperatura final (°C) | 409 | 450 | 550 | 650 | 691 |
| Taxa de aquecimento (°C/min) | 13 | 15 | 20 | 25 | 27 |

Fonte: Autor (2022)

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, com três repetições, conforme Tabela 5-2.

Tabela 5-2: Ordem dos experimentos empregados no planejamento experimental

| Ordem dos Experimentos | Fatores | |
|------------------------|------------------|------------------------------|
| | Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min) |
| 1 | - | - |
| 2 | + | - |
| 3 | - | + |
| 4 | + | + |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 |
| 8 | -1,4 | 0 |
| 9 | 0 | 1,4 |
| 10 | 1,4 | 0 |
| 11 | 0 | -1,4 |

Fonte: Autor (2022)

5.5. Procedimentos analíticos empregados na caracterização do carvão

5.5.1. Análise imediata, densidade e determinações instrumentais

O carvão obtido no processo foi caracterizado através da análise imediata (umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo), densidade e determinações instrumentais (Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier, Análise Elementar CNH e Termogravimetria), com a utilização das mesmas metodologias empregadas durante a caracterização do resíduo in natura.

5.5.2. Determinação do Número de Iodo e Testes de adsorção em carvão ativado

O número de iodo do carvão ativado foi determinado através da ASTM D4607-94.

Os testes de adsorção foram realizados em uma mesa de agitação (Shaker TE 141) (Figura 5-7) com o carvão obtido durante a pirólise do resíduo aqui estudado, na forma de pó, com granulometria de 0,45 mm. Este ensaio foi realizado no LARSEN-IFTO/Campus Palmas.



Figura 5-7: Ensaio de adsorção
Fonte: Próprio autor (2022)

A solução corante (Azul de Metileno), de fórmula química $C_{16}H_{18}N_3S_3 \cdot 3H_2O$ foi empregada no teste, sendo utilizados um volume padrão de 30 mL de solução em todos os testes. Após o teste de adsorção, as amostras foram filtradas em papel analítico e a concentração de azul de metileno resultante foi determinada em espectrofotômetro, a 660 nm. Foi preparada

uma curva de calibração com os valores de absorvância medidos a partir de 5 padrões de concentração de corante de 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L (Figura 5-8).

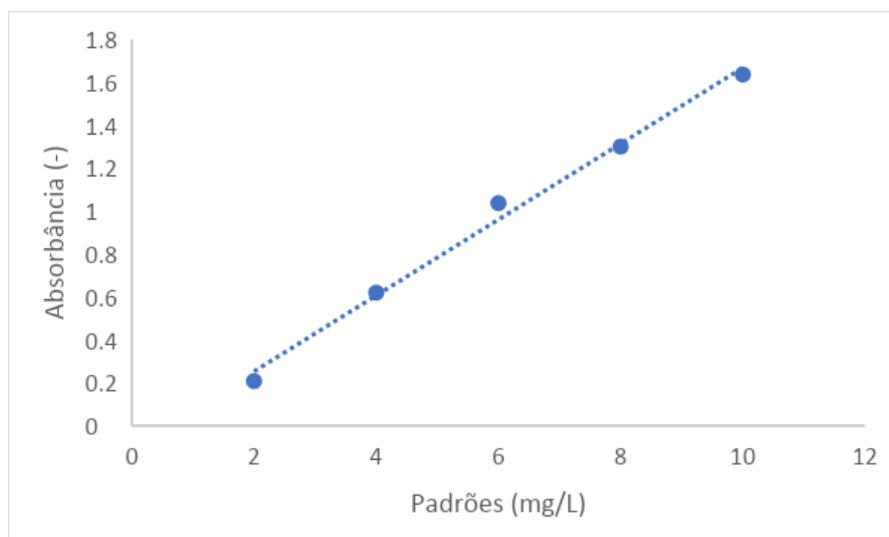


Figura 5-8: Curva de calibração dos padrões de azul de metileno
Fonte: Autor (2022)

Foi aplicado um planejamento experimental do tipo Delineamento de Faces Centradas (DFC) para se verificar os efeitos de duas variáveis independentes (massa de carvão e concentração da solução do corante) no teste de adsorção. A Tabela 5-3 mostra os níveis dos fatores empregados. O pH da solução do corante será ajustado a 7. A agitação será mantida igual a 70 rpm. O tempo de adsorção foi de 30 minutos.

Tabela 5-3: Fatores e níveis empregados

| | Fatores | Níveis | | |
|----------------|--------------------------------|--------|-----|-----|
| | | -1 | 0 | +1 |
| X ₁ | Massa do Carvão (g) | 0,2 | 0,4 | 0,6 |
| X ₂ | Concentração do Corante (mg/L) | 20 | 60 | 100 |

Fonte: Autor (2022)

Foram realizados 11 ensaios, sem repetição, sendo 3 deles no ponto central do Planejamento Experimental, de acordo com a Tabela 5-4. Nesse planejamento foram definidas três respostas para o planejamento, a saber: (a) absorvância do filtrado, (b) eficiência de remoção e (c) capacidade de adsorção (Q).

Tabela 5-4: Fatores e níveis empregados

| Ordem dos Experimentos | X₁ | X₂ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 |
| 5 | -1 | 0 |
| 6 | 1 | 0 |
| 7 | 0 | -1 |
| 8 | 0 | 1 |
| 9 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 |

Fonte: Autor (2022)

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização química da biomassa

Serão apresentadas a seguir, as características químicas das vagens de Flamboyant. Os resultados foram obtidos através de métodos gravimétricos clássicos e instrumentais (Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, Análise Elementar – CNH e Análise Termogravimétrica – TGA).

6.1.1. Análises Imediata, Elementar e de Materiais Lignocelulósicos das vagens de Flamboyant

A Tabela 6-1 apresenta os dados experimentais obtidos durante as análises imediata e elementar, bem como, dos materiais lignocelulósicos da biomassa aqui estudada. Para fins de comparação na referida tabela encontram-se os dados obtidos por outros pesquisadores para outros tipos de materiais.

Tabela 6-1: Resultados das análises Gravimétricas e Elementar das amostras de lodos de esgotos

| Parâmetro analisado | Vagens de Flamboyant | | Outras biomassas | |
|-----------------------------------|----------------------|----------------|---------------------------------------|---|
| | Amostra 1 a | Amostra 2 a | Pedroza et al. (2021) ^c | Irawati et al. (2019) ^{a,b,d} |
| Análise Imediata | | | | |
| Umidade (%) | - | - | 6,4 | - |
| Material Volátil (%) | 81,7 | 79,5 | 80,0 | 80,2 |
| Cinzas (%) | 2,2 | 2,6 | 6,5 | 2,5 |
| Carbono fixo (%) | 16,1 | 17,9 | 7,1 | 17,3 |
| Análise Elementar | | | | |
| Carbono (%) ^b | 44,5 | 44,8 | 41,5 | - |
| Hidrogênio (%) ^b | 6,1 | 5,8 | 9,1 | - |
| Oxigênio (%) | - | - | 48,5 | - |
| Nitrogênio (%) ^b | 1,1 | 1,6 | <1,0 | - |
| Enxofre (%) ^b | - | - | - | - |
| Materiais Lignocelulósicos | | | | |
| Celulose (%) | 27,1 | 26,9 | 31,2 | 41,2 |
| Hemicelulose ^{a,b} (%) | 25,3 | 24,3 | 30,1 | 42,4 |
| Lignina ^{a,b} (%) | 26,5 | 30,1 | 33,5 | 16,0 |

^a Base seca

^b Base seca e livre de cinzas

^c Poda de árvores

^d Podas de árvores frutíferas

Fonte: Autor (2022)

As vagens de Flamboyant empregadas nesse trabalho de investigação foram trituradas e peneiradas com posterior secagem em estufa a 60 °C durante 24 horas para a fabricação de carvão, sendo usada a biomassa no processo de pirólise em base seca. De acordo com Pedroza et al. (2021), o teor de umidade dos materiais apresenta um importante papel no desenvolvimento da pirólise, sendo o processo térmico menos intenso quando se emprega uma biomassa seca ou com pequena quantidade de umidade, sendo que os produtos obtidos na pirólise apresentam componentes levemente decompostos, especialmente compostos oxigenados. Shie et al. (2003), considera que o consumo de energia para a secagem da biomassa é consideravelmente influenciado pelo teor de água que está presente na amostra. Sánchez et al., (2009), vai mais além, evidencia que, ao final do processo de pirólise, o teor de água é ainda maior do que o teor de umidade aferido na biomassa, sugerindo, dessa forma, que há formação desse líquido durante o processo. Segundo Furtado et al. (2012), a umidade é uma variável muito importante quando se deseja usar uma biomassa em processos térmicos para a obtenção de novos produtos, estando a umidade relacionada de forma inversamente proporcional com o poder calorífico. Portanto, quanto maior a taxa de umidade presente nas amostras, maior será a energia utilizada para essa água seja eliminada durante o processo de combustão. Com isso torna-se de grande importância controlar as variações destas características para a otimização do uso do material em rotas térmicas.

O teor de material volátil nas amostras de vagens de Flamboyant se situou em torno de 80 %, estando próximos dos valores observados pelos pesquisadores Pedroza et al (2021) e Irawati et al. (2019). De acordo com Vieira (2012), biomassas que apresentam grandes quantidades de material volátil em sua composição possuem naturalmente maior facilidade de incendiar e queimar, entretanto, o processo de combustão como um todo pode ser comprometido devido à dificuldade de executar o processo com precisão no que diz respeito ao seu controle. A massa volátil é determinada em uma atmosfera inerte, na ausência de oxigênio. Segundo Bridgwater (2012), o teor de material volátil presente na amostra interfere diretamente no processo de queima, uma vez que é diretamente proporcional ao poder de reatividade das reações de ignição e de queima da biomassa, ou seja, quanto maior a quantidade de material volátil presente, maior a reatividade.

O teor médio de cinzas da biomassa estudada nessa pesquisa foi de 2,4 %. Para Guimarães (2006), as cinzas são compostas predominantemente por óxidos e, em menor quantidade, aparecem compostos como silicatos, fosfatos, carbonatos, sulfatos e cloretos. A

quantidade de cinzas é dependente da matéria-prima de obtenção do carvão e do método de ativação, contudo sua presença é indesejada por alterar o pH de soluções e contaminá-las com sais. O conteúdo de cinzas para as vagens de Flamboyant foi bem inferior ao observado por Rodrigues (2019) que trabalhou com casca de arroz (9,7 %), já que segundo essa pesquisadora, a cinza presente na casca de arroz é composta principalmente por sílica amorfa (SiO₂) em concentrações que variam de 80 a 97%.

O conhecimento do teor de cinzas na biomassa permite avaliar o comportamento do material durante processos térmicos. As cinzas podem atacar ambientes refratários durante queima ou pirólise, assim sendo, de acordo com Bridgwater (2012), os refratários devem apresentar o mesmo comportamento químico ao das cinzas e, ainda devem ter baixa porosidade para que as cinzas ao se alojarem não provoquem rachaduras na superfície do reatores. Outro critério é o ponto de amolecimento e fusão das cinzas, pois processos térmicos com temperaturas maiores do amolecimento podem propiciar a aglomeração de material particulado denominado —sinter, ou a fusão da cinza —slagging, que geralmente inviabilizam a continuidade do processo ou reduzem a eficiência da troca de calor no equipamento.

O carbono fixo compreende a porcentagem de compostos remanescentes após o processo de liberação de materiais voláteis, remoção de cinzas e umidade (Ceranic et al. 2016). Em geral, a biomassa com alto teor de carbono fixo tem maior poder calorífico. O valor médio do teor de carbono fixo obtido nessa pesquisa foi de 17 %, bem superior ao teor de carbono fixo obtido por Irawati et al. (2019) para as espécies *Eucalyptus*, *Acacia auriculiformis* e *Casuarina equisetifolia*, sugerindo que o poder calorífico pode ser diferente entre as espécies aqui comparadas. Segundo Martins (2021), o conteúdo de carbono fixo estabelece a quantidade de calor gerado, e quanto maior for este percentual, mais lenta será a queima do combustível. De acordo com Dantas et al. (2013) e Alves et al. (2016), existem correlações significativas entre os parâmetros teor de lignina e conteúdo de carbono fixo na biomassa, sugerindo que, o rendimento mais elevado de carbono fixo pode ser encontrado em amostras com maiores teores de lignina.

A composição química elementar corresponde ao conteúdo percentual em massa dos principais elementos que constituem a biomassa, geralmente referido à matéria seca, ou seja, sem considerar a presença de água. São geralmente apresentados valores para o carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N) e cinzas (A). Esta última parcela

agrega todos os elementos que não são relevantes nas reações de combustão como o potássio, fósforo e o cálcio.

O conteúdo de carbono presente nas vagens de Flamboyant foi de 44,6 % estando bem próximo ao observado por Pedroza et al. (2021) quando se estudou a biomassa constituída por podas de árvores urbanas (41,5 %). A alta concentração de carbono é uma característica do potencial energético da biomassa vegetal, relacionado com o poder calorífico. O teor de carbono é uma característica que indica se um material precursor é bom para a utilização na preparação de carvão ativado. De acordo com Cheng et al. (2018), matérias-primas com maiores teores de carbono e menores teores de cinzas podem ser consideradas mais aptas para a produção de carvão ativado.

Os teores médios de hidrogênio e nitrogênio nas amostras vagens de Flamboyant foram de 6,0 e 1,0 %, respectivamente. Não foi detectado o elemento enxofre para a biomassa estudada nessa presente pesquisa. Os elementos nitrogênio e enxofre em uma biomassa está relacionado com o potencial poluidor após sua combustão, já que é passível de formar compostos como óxidos de nitrogênio (NOx) e enxofre (SOx).

A relação C/H para as vagens de Flamboyant foi de 7,3. Maia (2021) encontrou uma C/H de 7,8 para casca de castanha de caju e Rodrigues (2019) estudando a biomassa casca de arroz encontrou um valor C/H = 8,7. De acordo com Maia (2021) quanto maior a concentração de carbono e hidrogênio na biomassa mais elevado é o seu poder calorífico, porém, alta concentração de oxigênio implica menor poder calorífico.

Os teores médios de celulose, hemicelulose e lignina nas vagens de Flamboyant foram de 27,0; 24,5 e 28,0 %, respectivamente. Os valores observados nessa atual pesquisa estão próximos dos obtidos por Pedroza et al. (2021) quando caracterizam biomassa de podas de árvores urbanas, e bem inferiores aos apresentados por Irawati et al. (2019), como pode ser observado na Tabela 6-1. A explicação para essa diferença de valores pode estar associada a metodologia adotada durante a caracterização da biomassa. Esses últimos pesquisadores usaram um resíduo em base seca e com o descarte do conteúdo de cinzas durante o cálculo dos extrativos, sugerindo um aumento dos valores percentuais de celulose, hemicelulose e lignina.

De acordo com Daioglou et al. (2016), a celulose é um polímero do monômero linear D-glicose com ligações β -1,4-glicosídicas, sendo que o teor de celulose de madeira dura normal

varia de 40 a 45% e é maior em madeira tensionada (50-65%), em base seca e livre de cinzas. A principal composição da hemicelulose na madeira dura é o xilano, enquanto a holocelulose é um carboidrato na madeira que pode ser hidrolisado como um monossacarídeo para material de biocombustível.

O teor médio de lignina Klason obtido nessa pesquisa (28 %) foi superior ao obtido por Irawati et al. (2019), e segundo esses últimos pesquisadores, o teor de lignina Klason da madeira dura normal varia de 19 a 30%, enquanto o teor é menor em madeira tensionada. Para Bridgwater (2012), a madeira de tensionada se forma acima da área de estresse. É rico em celulose e ajuda a colocar a árvore em posição. Como os galhos necessitam de um suporte complementar para permanecer na posição, é natural que haja uma tensão da madeira ao seu redor. Nas coníferas, a madeira tensionada se forma abaixo da área de estresse, empurrando a árvore para cima com uma madeira rica em lignina.

Para Fonts et al. (2009) e Klaas et al. (2020), a lignina destaca-se como um extrativo presente nas paredes celulares das plantas, disponível em grande quantidade nas empresas produtoras de papel e celulose, como um resíduo gerado de maneira crescente e em grandes proporções, devido ao crescimento do setor de papel e celulose, sendo utilizada com grande abundância na geração de energia, por meio de sua queima direta. Segundo Manzato et al. (2017), no entanto, a estrutura química da lignina mostra excelente potencial como precursora na produção de carvão ativado, pois é rica em carbono e a sua estrutura molecular é semelhante à de carvões betuminosos.

De acordo com Irawati et al. (2019), os extrativos são um grupo de produtos químicos consistindo principalmente de gorduras, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteroides, ácidos resínicos, ceras e muitos outros compostos orgânicos menores. O conteúdo e a composição dos extrativos variam dependendo da espécie de madeira, localização geográfica e posição na árvore. Há uma positiva correlação entre o teor de extrativos e o poder calorífico da madeira, sugerindo que, teoricamente, a madeira com alto teor de extrativos tem melhores características para uso em processos térmicos. Segundo Marin et al. (2014), os constituintes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) variam consideravelmente de acordo com os diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro do mesmo tipo, mas dependendo do solo, das condições climáticas e do tempo de colheita.

A densidade aparente da biomassa estudada nessa pesquisa foi de 0,322 g/mL, estando esse parâmetro bem próximo ao obtido por Neves (2019) quando estudou o uso de poda de árvores urbanas (densidade aparente igual a 0,335 g/mL) para a produção de carvão ativado.

6.1.2. Análise termogravimétrica (TGA) das vagens de Flamboyant

As curvas termogravimétricas – TGA, que representam os dados da decomposição térmica dos compostos lignocelulósicos da biomassa das vagens de Flamboyant estão apresentadas na Figura 6-1. As curvas de TGA foram obtidas em atmosfera inerte de nitrogênio em fluxo de 30 mL min⁻¹ com a massa inicial da amostra de 3,5817 mg aplicando-se taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até atingir a temperatura máxima de 900 °C.

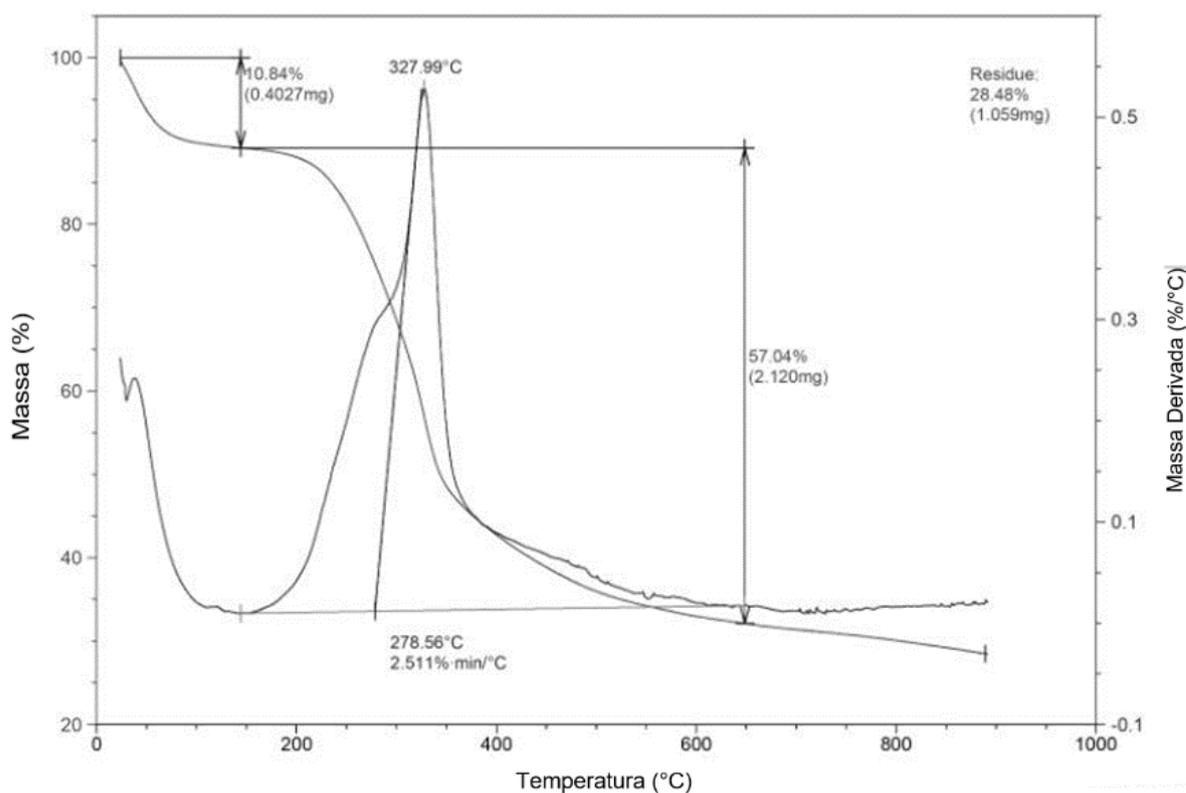


Figura 6-1: Curva de degradação térmica da vagem de Flamboyant
Fonte: Autor (2022)

A análise termogravimétrica da biomassa estudada nessa pesquisa indica a presença de dois eventos de perda de massa, sendo que no primeiro o percentual de perda foi de 10,84 % possivelmente pela umidade presente nas vagens de Flamboyant. Diferentemente da análise imediata feita para esse resíduo em base seca, nos testes termogravimétricos, optou-se por

estudar a degradação da biomassa em base úmida. O evento de perda de massa relacionado à umidade teve início a temperaturas em torno de 50 °C e finalização próxima a 150 °C. No segundo evento a perda observada foi de aproximadamente 67 %, com início na temperatura de 200 °C e término em 650 °C.

Paz (2017) sugere que a perda de massa sofrida até 360 °C refere-se a degradação de substâncias que possuam em sua composição grupos de oxigênio na superfície, sendo estes as hemiceluloses e celulosas. Segundo Pedroza et al. (2010), a decomposição da lignina remanescente inicia-se em temperaturas baixas e continua ocorrendo até em torno de 900 °C.

A partir de 380 °C observa-se uma diminuição na degradação térmica da biomassa, o que pode estar relacionada com a formação do carbono fixo, que é um material resistente termicamente. O resíduo final do teste gravimétrico foi de 28 % estando relacionado ao conteúdo de cinzas e ao carbono fixo gerado durante a análise.

Segundo Pedroza et al. (2022), as perdas de massa ocorridas a temperaturas inferiores a 600°C correspondem à degradação térmica da matéria orgânica, e as perdas ocorridas acima de 600°C à decomposição da matéria inorgânica, como carbonato de cálcio, por exemplo. De acordo com Vieira Júnior (2021), a decomposição térmica de alguns compostos e grupos funcionais obedecem a uma faixa de temperatura e os compostos oxigenados, diferente de outros compostos orgânicos, geralmente necessitam de temperaturas mais altas para que possam se decompor.

6.1.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier (FTIR)

Com o objetivo de caracterizar os principais grupos funcionais das vagens de Flamboyant, foi realizada a análise FTIR. A partir dos efeitos da interação da radiação de infravermelho com a biomassa estudada, ocorreu o aparecimento de comprimentos de ondas que estão diretamente relacionados aos grupos funcionais presentes na amostra e sua composição. As principais interações de radiação no teste podem ser atribuídas à presença de lignina, celulose e hemicelulose na biomassa, se tratando da composição natural de resíduos lignocelulósicos.

A Figura 6-2 apresenta o espectro de FTIR da biomassa das vagens de flamboyant.

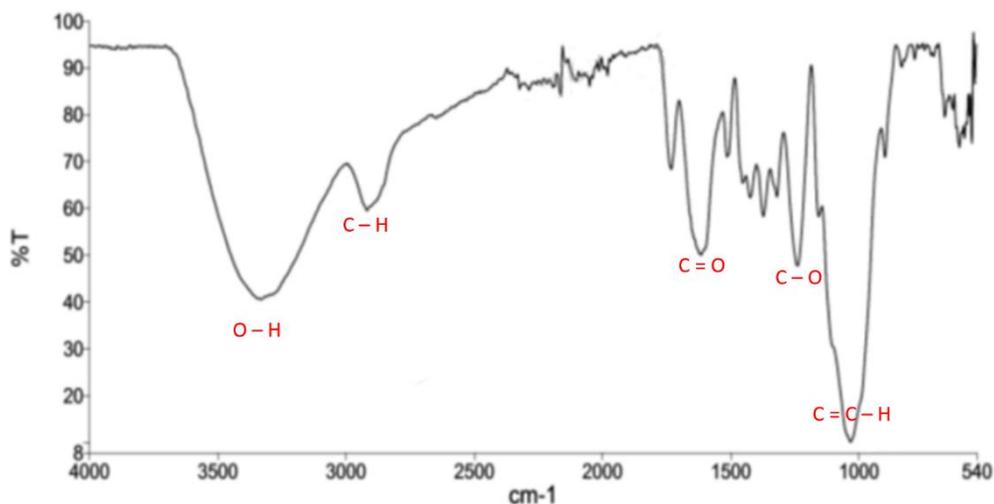


Figura 6-2: Análise FTIR das vagens de Flamboyant
Fonte: Autor (2022)

O espectro de FTIR da biomassa das vagens de flamboyant apresenta as seguintes bandas: uma banda larga e intensa na região entre 3700 - 3300 cm^{-1} é atribuída à deformação axial do grupo O - H existente nas estruturas químicas da lignina, hemicelulose e celulose; em torno de 2900 cm^{-1} a banda é referente à deformação axial do grupo C - H; a banda em 1650 cm^{-1} está associada ao estiramento vibracional do grupo carbonila, presente em cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos existentes na estrutura da hemicelulose; uma banda de pequena intensidade por volta de 1250 cm^{-1} é causada pelo estiramento vibracional de C - O de éteres presentes nas estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina. Observa-se uma banda intensa em 1000 cm^{-1} que pode estar associada com a deformação angular fora do plano das ligações C = C - H.

A presença desses grupos funcionais indica que a biomassa em estudo é de grande potencial energético, podendo ser utilizada na produção de bio-óleo e carvão, através do processo de pirólise, bem como na produção de energia através da queima direta do material.

6.2. Rendimento de carvão obtido durante a pirólise de vagens de Flamboyant

Na Tabela 6-2 são apresentados os resultados experimentais obtidos no planejamento multivariável experimental fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Temperatura do reator (Temp. $^{\circ}\text{C}$) e taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) são os fatores que foram investigados neste planejamento.

Tabela 6-2: Rendimento de carvão obtido no Planejamento DCCR durante a pirólise de vagens de Flamboyant em reator de leito fixo.

| Experimentos | Fatores | | Rendimento do Carvão (%) |
|--------------|------------|--------------------|--------------------------|
| | Temp. (°C) | T. Aquec. (°C/min) | |
| 1 | - (450) | - (20) | 33,00 |
| 2 | + (650) | - (20) | 25,76 |
| 3 | - (450) | + (40) | 30,00 |
| 4 | + (650) | + (40) | 24,40 |
| 5 | 0 (550) | 0 (30) | 28,20 |
| 6 | 0 (550) | 0 (30) | 28,50 |
| 7 | 0 (550) | 0 (30) | 28,70 |
| 8 | -1,4 (408) | 0 (30) | 33,50 |
| 9 | 0 (550) | 1,4 (44,1) | 26,00 |
| 10 | 1,4 (691) | 0 (30) | 20,80 |
| 11 | 0 (550) | -1,4 (15,9) | 29,00 |

Fonte: Autor (2022)

O rendimento máximo da fração sólida foi de 33,50%, observado no ensaio 8 (Tabela 6-2), sendo que esse experimento foi realizado nas seguintes condições: (a) temperatura do reator: 408 °C, (b) taxa de aquecimento: 30 °C/min e (c) tempo de pirólise: 30 minutos. Por sua vez, o menor rendimento (20,80%) foi obtido no ensaio que tinha como condições: (a) temperatura: 691 °C, (b) taxa de aquecimento do reator: 30 °C/min e (c) tempo de pirólise: 30 minutos.

Com a finalidade de se verificar a influência dos parâmetros estudados na produção de carvão, foi utilizado um software de estatística para avaliar os efeitos a partir da construção de um Diagrama de Pareto na Figura 6-3. Como pode ser observado, as duas variáveis de processo (temperatura e taxa de aquecimento), estudadas nessa pesquisa, apresentaram efeitos significativos para a produção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant, a partir dos dados do planejamento fatorial DCCR.

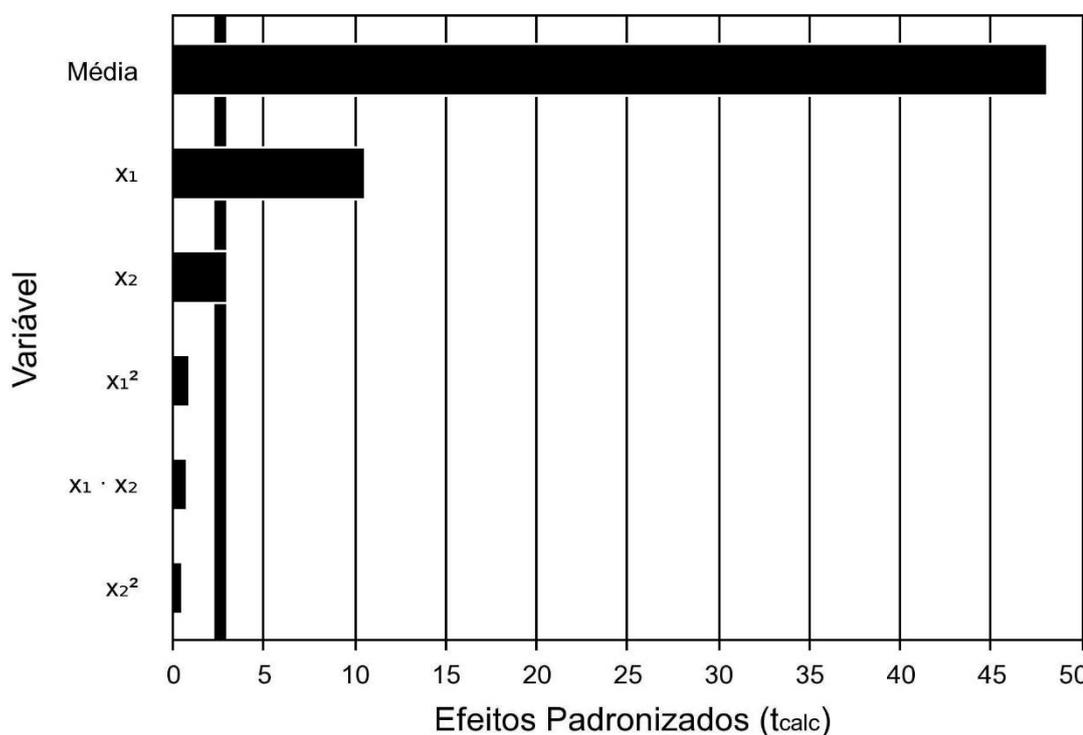


Figura 6-3: Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial DCCR para a obtenção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant.

Fonte: Autor (2022)

O diagrama de Pareto (Figura 6-3) gerado a partir dos dados do planejamento experimental indica que a temperatura (Temp) teve um coeficiente de regressão negativo de 3,85 para a obtenção do carvão. Isso mostra que com o aumento da temperatura de 408 para 691 °C houve uma diminuição no rendimento de carbono. A taxa de aquecimento também mostrou um efeito significativo, indicando que quando o rendimento de carbono aumenta, ele diminui.

Segundo Pedrosa et al. (2019), algumas variáveis envolvidas na pirólise de biomassa, como temperatura final, taxa de aquecimento e tipo de atmosfera, têm significativa influência no rendimento do processo e nas composições do carvão, do bio-óleo e na fração gasosa obtidos. A elevação da temperatura do reator de pirólise pode direcionar a obtenção de baixas quantidades de fração sólida, bem como o aumento dos rendimentos das frações oleosa e gasosa. Essa redução do rendimento de carvão devido ao aumento da temperatura deve ser atribuída ao aumento da volatilização dos hidrocarbonetos sólidos no carvão, bem como ao efeito de gaseificação dos resíduos de carbono.

A temperatura final de pirólise favorece o aumento da organização estrutural do carvão obtido. O prolongado aquecimento e as altas temperaturas podem causar o colapso das paredes celulares, levando ao aumento do volume de poros e redução da área superficial específica (Siebeneichler et al., 2017).

As reações que ocorrem durante este processo endotérmico de pirólise estão totalmente relacionadas com o fator da temperatura que a biomassa é submetida. Sendo que quanto maior a temperatura, maior o grau de decomposição térmica da biomassa, com conseqüente aumento da fração líquida e gasosa, conseqüentemente menor rendimento em carvão. A redução no rendimento da fração sólida com o aumento da temperatura pode ser devido à devolatilização dos compostos orgânicos sólidos, assim como a gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão em altas temperaturas, pois a devolatilização é resultado da soma dos componentes individuais da biomassa: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (Pedroza et al., 2017).

De acordo com Gómez (2002), o rendimento de produtos voláteis se incrementa na medida em que a taxa de aquecimento aumenta. Considerando estas condições e as altas temperaturas, pode acontecer que os produtos líquidos da pirólise sofram craqueamento e, conseqüentemente, aumentar os níveis de gás. O rendimento de carvão é máximo quando a taxa de aquecimento e a temperatura são baixas, embora os tempos de residência sejam elevados.

A forma de aquecimento está relacionada com a configuração do reator utilizado para a pirólise de determinado material. Cada reator é idealizado de forma que se alcance condições particulares de transferência de calor e o tipo utilizado dependerá das faixas de temperatura nas quais se deseja desenvolver normalmente o processo de pirólise, pode ser por condução, radiação térmica ou convecção. Em reatores onde existe um contacto direto entre o sólido a ser pirolisado e o meio de aquecimento, as condições são mais favoráveis para garantir taxas de aquecimento maiores no sólido, entretanto, no caso onde o aquecimento é indireto devem ser estabelecidas condições favoráveis relacionadas com o tamanho de partícula a ser pirolisada, visando-se favorecer uma transferência de calor efetiva.

O tamanho das partículas que irão passar pelo processo de pirólise e a taxa de aquecimento são diretamente proporcionais. Na medida que o tamanho das partículas aumenta, existe maior resistência à condução térmica, e por conseguinte, uma diminuição da taxa de aquecimento dentro das partículas, o qual influi no rendimento dos produtos da pirólise.

O aumento de produtos gasosos está associado às reações secundárias de craqueamento dos vapores em altas temperaturas. No entanto, a decomposição secundária da fração sólida em altas temperaturas também pode contribuir para a formação de produtos gasosos não condensáveis, devido às reações heterogêneas entre os componentes sólidos e gasosos do material como, por exemplo, H₂O (Pedroza et al., 2010).

Outro fator que influencia diretamente nos tipos de produtos que serão obtidos ao final do processo de é o tempo de permanência dos vapores dentro do reator de pirólise. Longos tempos de residência dos vapores podem favorecer a fração sólida, com consequente diminuição das frações líquidas e gasosa (Sánchez et al., 2009).

Na Figura 6-4 podem ser observados os valores que foram previstos pelo modelo estatístico a partir do planejamento experimental versus valores observados após a pirólise da biomassa. Erros ou interferências ocorridos no próprio reator de pirólise de leito fixo podem estar associados às divergências entre os valores.

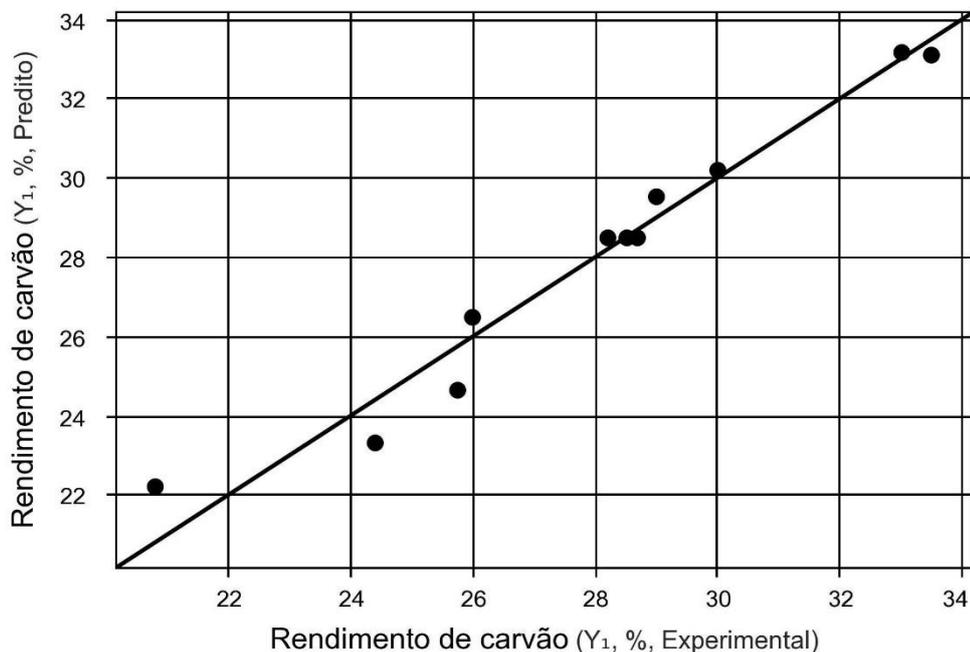


Figura 6-4: Valores experimentais versus valores preditos, para a obtenção de rendimento de carvão a partir da pirólise.

Fonte: Autor (2022)

O reator empregado no estudo da degradação térmica da biomassa residual aqui estudada dispõe de um mecanismo que torna difícil o trânsito do bio-óleo pelos vapores de água introduzido em uma das extremidades, e isso pode ter contribuído para a condensação de

líquidos ainda na extensão do reator. Com uma maior permanência dos vapores pirolíticos dentro do reator podem ocorrer reações secundárias que propiciam uma maior formação de carvão no sistema (PEDROZA et al., 2014).

A Tabela 6-3 mostra os efeitos das variáveis estudadas na obtenção de carvão durante a pirólise de vagens de Flamboyant em reator de leito fixo. Durante a análise de dados foi considerado o efeito de interação entre as variáveis. Os efeitos significativos foram destacados em negrito (a um nível de 95% de confiança). A temperatura (linear) ($p = 0,0001$) e taxa de aquecimento (linear) ($p = 0,0314$) foram os únicos efeitos significativos no rendimento de carvão do processo.

Tabela 6-3: Coeficientes de Regressão do Planejamento DCCR obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise de vagens de Flamboyant em intervalo de 95% de confiança

| Fatores | Coeficientes regressão | Erro Padrão | T _{calc} | p-valor |
|---------------------------------|------------------------|-------------|-------------------|---------|
| Média | 28,47 | 0,59 | 48,03 | 0,0000 |
| X ₁ | -3,85 | 0,36 | -10,61 | 0,0001 |
| X ₁ ² | -0,42 | 0,43 | -0,97 | 0,3786 |
| X ₂ | -1,08 | 0,36 | -2,96 | 0,0314 |
| X ₂ ² | -0,24 | 0,43 | -0,56 | 0,5994 |
| X ₁ . X ₂ | 0,41 | 0,51 | 0,80 | 0,4606 |

Fonte: Autor (2022)

Com os coeficientes de regressão apresentados pela Tabela 6-3, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a obtenção de carvão da pirólise de vagens de Flamboyant, conforme a Equação 6.1.

$$\text{Rendimento de Carvão (\%)} = 28,47 - 3,85 X_1 - 0,42 X_1^2 - 1,08 X_2 - 0,24 X_2^2 + 0,41 X_1 \cdot X_2$$

(Equação 6.1)

Em que: X₁ = Temperatura; X₂ = Taxa de aquecimento.

Como demonstrado na fórmula, as variáveis temperatura e taxa de aquecimento tem influência significativa no rendimento. Portanto, respeitado os limites deste trabalho, com intervalo de temperaturas entre 408 °C e 691 °C e taxas de aquecimento entre 13 °C/min e 27 °C/min, pode-se utilizar a fórmula para prever qual será o rendimento obtido. No entanto, mesmo que em um primeiro momento, a quantidade de carvão seja importante, ainda mais pelo

ponto de vista econômico, deve-se atentar a outros parâmetros que devem ser mensurados para avaliar a qualidade do produto final.

A Tabela 6-4 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a produção de carvão na pirólise de vagens de Flamboyant.

Tabela 6-4: ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de vagens de Flamboyant em reator de leito fixo.

| Fonte de variação | Soma Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 129,6 | 5 | 25,9 | 24,6 | 0,00157 |
| Resíduos | 5,3 | 5 | 1,1 | | |
| Falta de Ajuste | 5,1 | 3 | 1,7 | 27,1 | 0,03585 |
| Erro Puro | 0,1 | 2 | 0,1 | | |
| Total | 134,8 | 10 | | | |

R² =96,09 %; F_{tabelado} (5; 5; 0,05) = 5,05.

Fonte: Autor (2022)

O coeficiente R² obtido pela regressão foi de 0,9609, indicando um bom ajuste do modelo, fundamentado pela aglomeração dos pontos próximos à reta representativa dos valores previstos a partir do planejamento experimental.

Para mostrar a eficiência do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 6-4), foi realizado o teste F para a regressão, determinado pela seguinte fórmula ($F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão}/\text{Quadrado médio erro}$), que obteve-se para $F_{\text{calculado}}$ (24,6) e para a regressão F_{tabelado} (5,05). Para ser preciso estatisticamente, o valor de $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o valor de F_{tabelado} . (NETO *et al.*, 2007; RODRIGUES e LEMMA, 2009). Logo, os dados experimentais obtidos são bem representados pelo modelo estatístico ajustado, podendo ser utilizado para fins preditivos na região adotada pelos fatores (temperatura e taxa de aquecimento).

Através da análise da superfície de resposta (Figura 6-5) e curvas de contorno (Figura 6-6), pode-se verificar a forte influência da temperatura, na produção de carvão durante o processo. As regiões, destacadas em vermelho, indicam as condições de maior produção de carvão, a partir da pirólise da biomassa aqui estudada. Essa área ótima foi determinada experimentalmente com as seguintes combinações entre as variáveis: (a) temperatura (408 a 450 °C); e (b) taxa de aquecimento (16 a 25 °C/min).

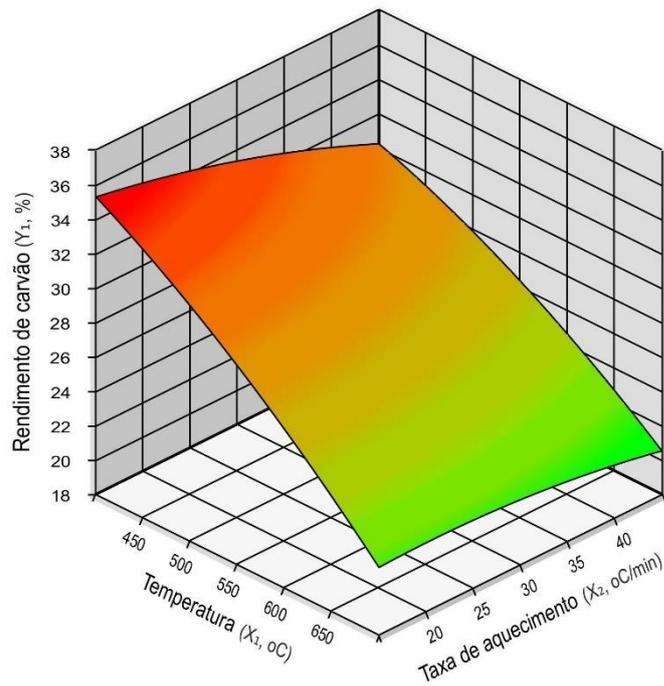


Figura 6-5: Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant, com os fatores Temperatura (Temp. °C) e Taxa de aquecimento (°C/min).

Fonte: Autor (2022)

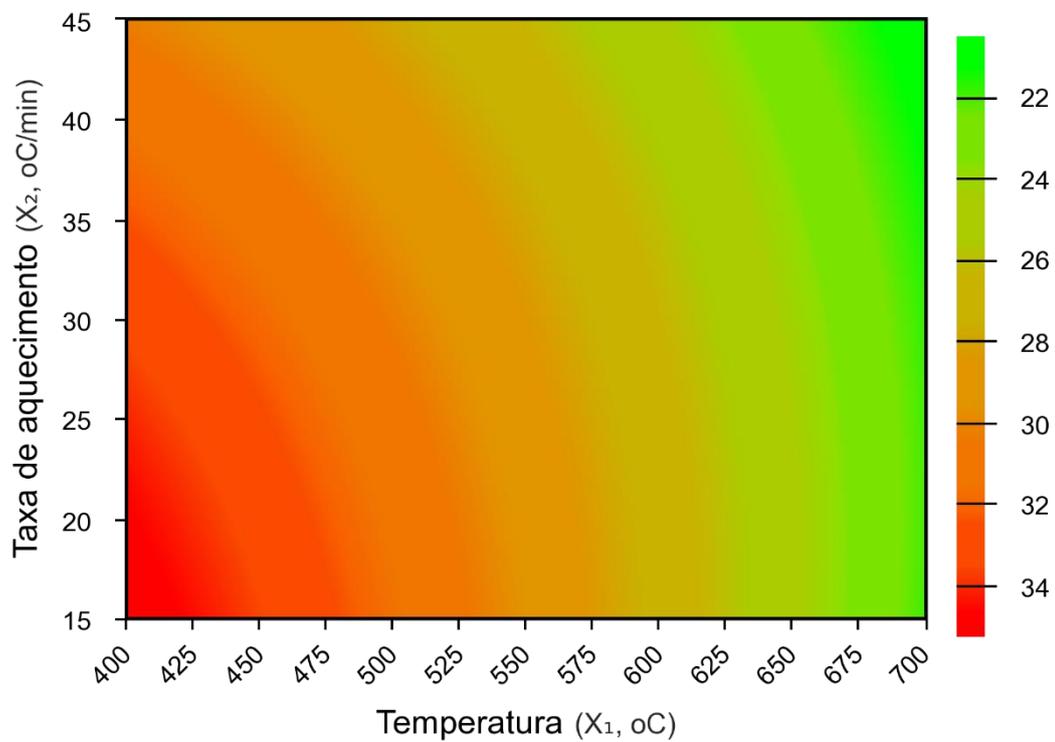


Figura 6-6: Curvas de contorno que representam a obtenção de carvão a partir da pirólise de vagens de Flamboyant.

Fonte: Autor (2022)

6.3. Caracterização química do carvão obtido na pirólise

O carvão obtido durante esta pesquisa foi caracterizado através de métodos gravimétricos clássicos (umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo) e instrumentais (Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, Análise Elementar – CNH e Análise Termogravimétrica – TGA).

6.3.1. Caracterização química do carvão ativado

Na Tabela 6-5 são apresentados os resultados das caracterizações químicas das frações sólidas obtidas durante a pirólise das vagens de Flamboyant em reator de leito fixo.

Tabela 6-5: Resultados obtidos por meio da análise imediata do carvão ativado

| Variável analítica | Carvão ativado dessa pesquisa ^a | Demais Pesquisadores | |
|--------------------------|--|--------------------------|-------------------------------|
| | | Maia (2021) ^b | Rodrigues (2019) ^c |
| Análise Imediata | | | |
| Umidade (%) | - | 5,3 | 4,4 |
| Cinzas (%) | 35,2 | 6,4 | 37,6 |
| Material volátil (%) | 18,2 | 31,2 | 51,2 |
| Carbono fixo (%) | 46,6 | 57,3 | 6,8 |
| Análise Elementar | | | |
| Carbono (%) | 79,3 | 75,6 | 56,1 |
| Hidrogênio (%) | 2,8 | 2,5 | 1,2 |
| Nitrogênio (%) | 0,7 | 1,1 | 0,7 |

^a Carvão de vagens de Flamboyant na temperatura de 691 °C

^b Carvão de casca de castanha de caju na temperatura de 500 °C

^c Carvão de casca de arroz na temperatura de 400 °C

Fonte: Autor (2022)

Nesta pesquisa, o teor de voláteis obtidos na análise imediata do carvão foi de aproximadamente 13 %, valor bem inferior ao obtido por Maia (2021) e Rodrigues (2019).

O conteúdo de carbono fixo no carvão foi de 47,6 %. Quando se compara esse mesmo parâmetro analítico na composição da biomassa, observa-se um aumento de aproximadamente 300 %. De acordo com Pedroza et al., (2022), a elevação da temperatura no tratamento de carbonização provoca a decomposição parcial da matéria orgânica e remoção parcial dos

voláteis, expulsando-os do interior do carvão, o que determina um menor teor de voláteis e uma elevação no teor de carbono fixo no final do produto como pôde ser observado na pesquisa.

Pedroza et al., (2014) mostram a influência da temperatura na composição química do carvão obtido durante o processo de pirólise. Segundo os pesquisadores, à medida que a temperatura aumenta, o teor de carbono aumenta proporcionalmente e os teores de hidrogênio e oxigênio diminuem ostensivamente. Como consequência da destilação intensa promovida pelo aumento da temperatura, o rendimento de carvão diminui de forma substancial. O poder calorífico aumenta com o conteúdo de carbono na composição do carvão.

De acordo com Nascimento et al., (2020), as características finais dos produtos obtidos dependem das propriedades físico-químicas da matéria-prima utilizada. A maior parte das frações de voláteis são formadas a partir da celulose e hemicelulose. A lignina contribui para a formação de cerca de 50 % de carbono fixo no carvão produzido. Materiais com alto teor de lignina são apropriados para a obtenção de alto conteúdo de carbono fixo no carvão.

A relação C/H no carvão obtido nessa pesquisa foi de 28,3, valor esse aproximadamente 4 vezes maior quando se comparado com a biomassa precursora.

A Curva TGA para o carvão ativado produzido a partir de vagens de Flamboyant foi realizada aplicando a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma amostra de 3,7110 mg. As curvas gravimétricas estão representadas na Figura 6-7, na qual indica uma perda total de massa do material de 0,9982 mg representando 26,80. O resíduo final representa aproximadamente 73 % detectado na temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. O resíduo detectado na análise imediata foi de 81,8 %, com a junção dos percentuais de cinzas e carbono fixo, conforme Tabela 6-5. Essa diferença de valores observada através das duas técnicas (análise imediata e análise termogravimétrica) pode ser explicada pelo fato que o material adsorvente foi analisado em sua base seca na primeira técnica analítica informada.

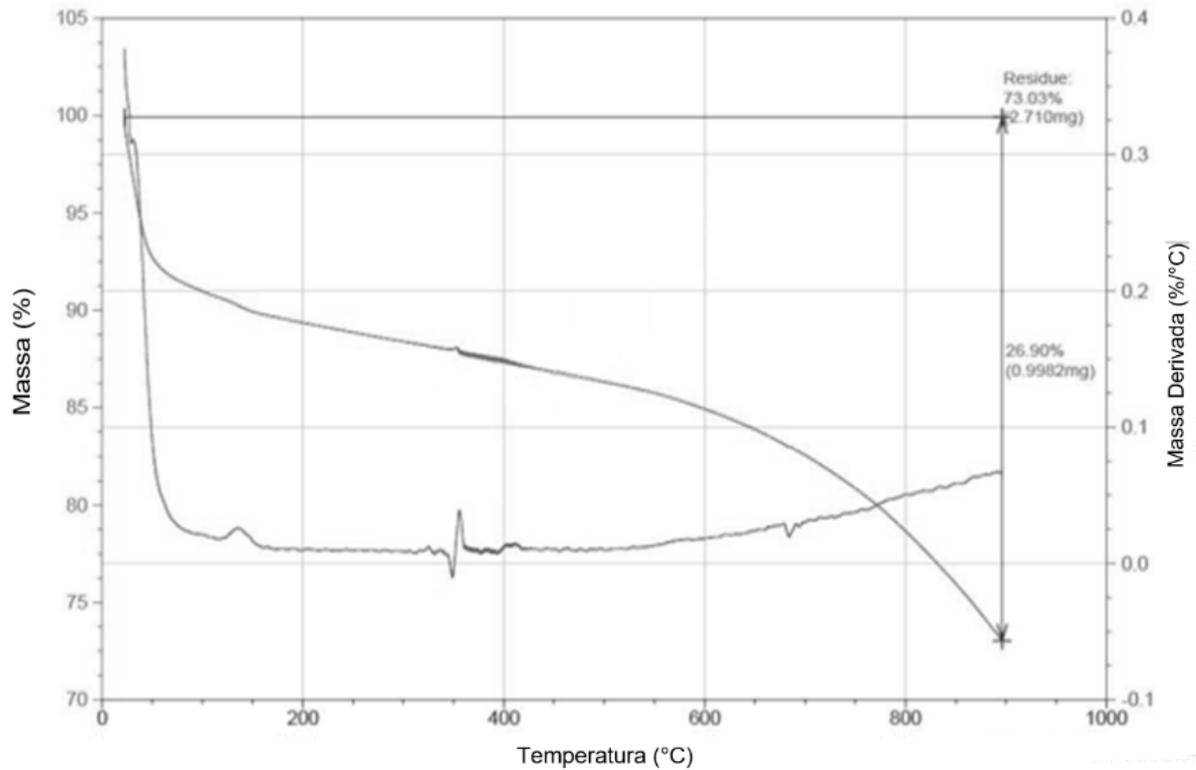


Figura 6-7: Curva da degradação termogravimétrica do carvão ativado proveniente de vagens de Flamboyant
Fonte: Autor (2022)

6.4. Teste de adsorção de azul de metileno

Nessa etapa da pesquisa foi realizada a adsorção do corante azul de metileno no carvão ativado gerado na da pirólise de vagens de Flamboyant em reator de leito fixo.

A metodologia aplicada nesse planejamento experimental foi o Delineamento de Faces Centradas (DFC), sendo consideradas as seguintes variáveis: massa do carvão (X1) e concentração do corante (X2). Os resultados são apresentados na Tabela 6-6.

Tabela 6-6: Resultados obtidos no teste de adsorção sob efeito das duas variáveis independentes (massa de carvão e concentração da solução do corante).

| Experimentos | Massa do Carvão (g) | Concentração do Corante (mg/L) | Absorbância do filtrado | Eficiência de remoção (%) | Razão de adsorção (mg/g) |
|--------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,2 | 20 | 0,01 | 97 | 2,2 |
| 2 | 0,6 | 20 | 0,02 | 96 | 0,62 |
| 3 | 0,2 | 100 | 0,06 | 98,8 | 6 |
| 4 | 0,6 | 100 | 0,12 | 99 | 3,5 |
| 5 | 0,2 | 60 | 0,2 | 93 | 3,7 |
| 6 | 0,6 | 60 | 0,12 | 97 | 2,5 |
| 7 | 0,4 | 20 | 0,06 | 96 | 0,9 |
| 8 | 0,4 | 100 | 0,06 | 94 | 4,1 |
| 9 | 0,4 | 60 | 0,07 | 97,9 | 2,5 |
| 10 | 0,4 | 60 | 0,08 | 97,8 | 2,51 |
| 11 | 0,4 | 60 | 0,08 | 98 | 2,53 |

Fonte: Autor (2022)

Diante dos dados apresentados pela Tabela 6-6, nota-se bons resultados referentes à eficiência do carvão estudado nessa pesquisa, onde todos permaneceram com valores superiores a 93 % de eficiência de remoção do corante. As duas primeiras respostas do planejamento experimental (absorbância do filtrado e eficiência de remoção do corante) apresentaram faixas de valores bem estreitas e conseqüentemente coeficientes de regressão com p-valores altos (e não significativos estatisticamente) para os dois fatores estudados (massa de carvão e concentração da solução do corante). Diante disso, optou-se em detalhar os dados obtidos para a razão adsorção desse planejamento experimental.

O grau de razão máxima de adsorção de um carvão ativado indica eficiência deste carvão nas condições em que este foi submetido. A Tabela 6-7 mostra os dados resultantes da interação entre as variáveis deste estudo para o resultado de razão máxima de adsorção do carvão ativado originário da pirólise de vagens de Flamboyant.

Tabela 6-7: Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para definição da razão de adsorção do carvão ativado de vagens de Flamboyant

| Fatores | Coefficiente de Regressão | Erro Padrão | t-calculado | p-valor |
|-----------------|---------------------------|-------------|-------------|---------|
| Média | 2,51 | 0,11 | 22,27 | 0,0000 |
| X_1 | -0,88 | 0,09 | -9,79 | 0,0002 |
| X_1^2 | 0,58 | 0,14 | 4,22 | 0,0084 |
| X_2 | 1,65 | 0,09 | 18,33 | 0,0000 |
| X_2^2 | -0,02 | 0,14 | -0,12 | 0,9078 |
| $X_1 \cdot X_2$ | -0,23 | 0,11 | -2,09 | 0,0909 |

Fonte: Autor (2022)

O gráfico de Pareto representado pela Figura 6-8 demonstra o efeito significativo das variáveis massa do carvão (X_1) e concentração do corante (X_2) atribuído a razão de adsorção do carvão ativado, demonstrando que tais variáveis influenciam consideravelmente esta capacidade neste resultado.

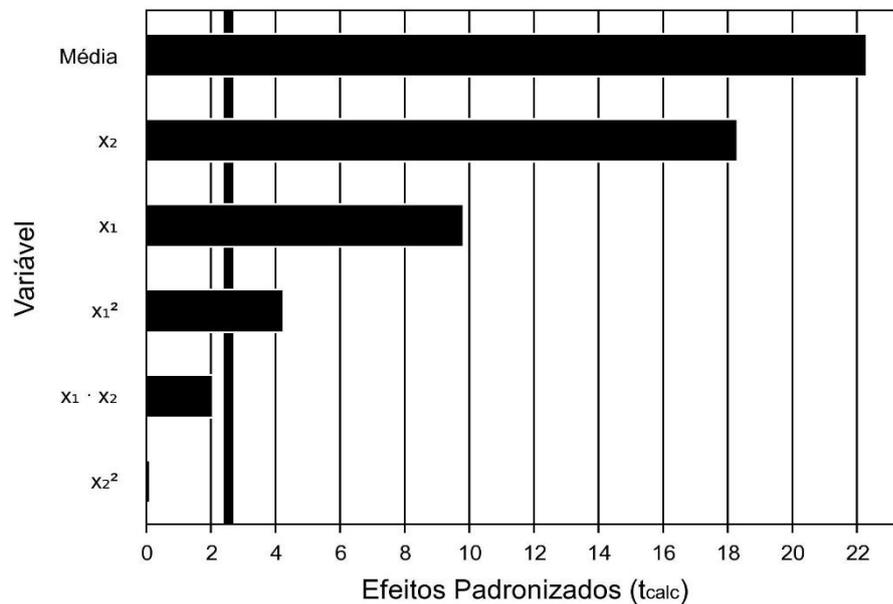


Figura 6-8: Gráfico de Pareto da razão máxima de adsorção (q) do carvão ativado produzido nessa pesquisa

Fonte: Autor (2022)

Conforme observado na Tabela 6-7 e Figura 6-8, para a resposta do planejamento experimental razão de adsorção (Q), a massa do carvão e concentração do corante (ambas com

p-valor igual a 0,0000) são variáveis com efeitos estatisticamente significativos no processo aqui estudado.

Com os coeficientes de regressão, obtidos a partir da matriz codificada, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a razão de adsorção no teste de azul de metileno, conforme Equação 6.1. Os coeficientes de regressão da média (2,51), massa de carvão (-0,88) e concentração do corante (1,65) foram significativos a um nível de 95 % de confiança.

$$Q = 2,51 - 0,88 X_1 + 0,58 X_1^2 + 1,65 X_2 - 0,02 X_2^2 - 0,23 X_1 X_2 \quad (\text{Equação 6.1})$$

Onde: X_1 = massa do carvão; X_2 = concentração do corante.

A Tabela 6-8 demonstra a análise de variância (ANOVA) da razão máxima de adsorção (Q) do carvão ativado produzido nessa pesquisa.

Tabela 6-8: ANOVA para razão de adsorção no teste de azul de metileno.

| Fonte de variação | Soma Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_{calculado} | p-valor |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|
| Regressão | 22,0 | 5 | 4,4 | 91,0 | 0,0000 |
| Resíduos | 0,2 | 5 | 0,0 | | |
| Falta de Ajuste | 0,2 | 3 | 0,1 | 345,4 | 0,00289 |
| Erro Puro | 0,0 | 2 | 0,0 | | |
| Total | 22,3 | 10 | | | |

$R^2 = 98,91\%$; $F_{\text{tabelado}}(5; 5; 0,05) = 5,05$.

Fonte: Autor (2022)

O coeficiente R^2 obtido pela regressão foi de 0,9891, indicando um bom ajuste do modelo, justificado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa.

Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 6-8), foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F_{tabelado} (Neto *et al.*, 2007; Rodrigues e Lemma, 2009).

O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi determinado pela expressão, $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão}/\text{Quadrado médio erro}$. Comparando o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão de resíduos (91,0) com o valor de F_{tabelado} ($F_{\text{tabelado}} = 5,05$), verifica-se uma regressão significativa.

A Figura 6-9 mostra os valores analisados em comparação aos os valores pressu-postos para o teste de adsorção do índice de azul de metileno.

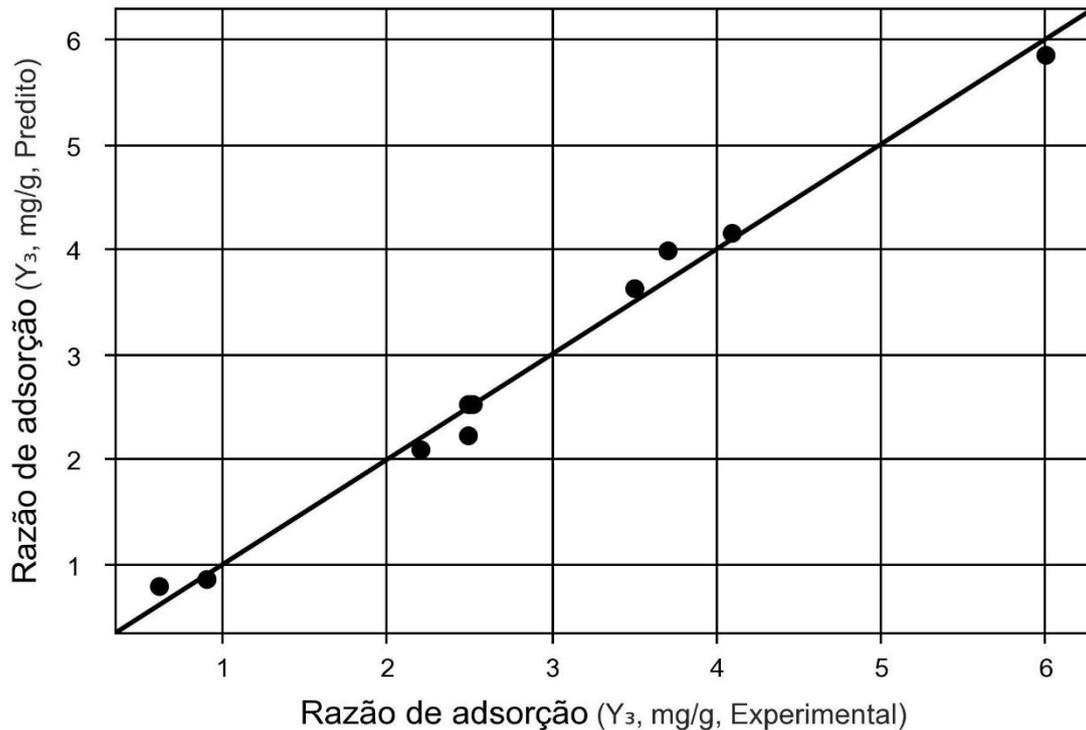


Figura 6-9: Valores analisados versus os valores pressupostos da razão de adsorção do carvão.

Fonte: Autor (2022)

O modelo bem ajustado representado pelas proximidades dos pontos a linha central ajustada constata-se que dentro deste intervalo de dados fica condicionado que alterações na variável preditora implica em mudanças na variável resposta. Tal fato também é justificado pelo p-valor baixo presente na análise de regressão. Os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados.

Na superfície de resposta (Figura 6-10), verifica-se que a razão de adsorção do carvão ativado proveniente de vagens de Flamboyant foi obtida em circunstâncias de baixa quantidade de massa carvão e alta concentração de corante, conforme a região ilustrada em vermelho.

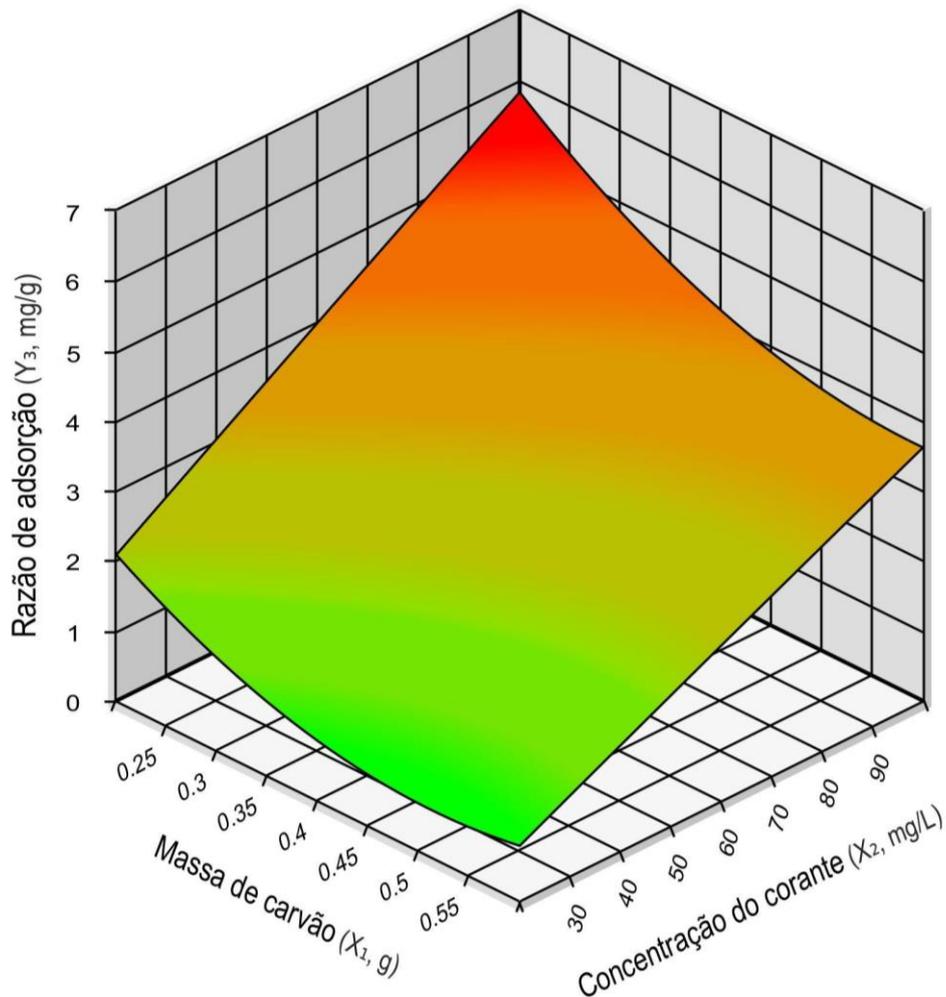


Figura 6-10: Gráfico de superfície de resposta que representa a razão de adsorção do carvão desta pesquisa

Fonte: Autor (2022)

Portanto, o teste de adsorção de índice de azul de metileno com a utilização do carvão ativado oriundo da pirólise proveniente da pirólise de vagens de Flamboyant permite observar valores de eficiência de remoção do corante químico estudado acima a 93 %. O experimento mostrou que, utilizando baixas quantidades de carvão e altas concentrações de corante, a capacidade de adsorção deste carvão se torna mais eficiente.

6.5. Determinação do número de Iodo (I₂)

Foi estudado o Número de Iodo para verificar a capacidade adsorptiva e aferir a microporosidade dos carvões pirolíticos através da relação matemática: massa de iodo retida por grama de carvão (Tabela 6-9). Os dados apresentados mostram que a temperatura do processo de fabricação do carvão interfere no Número de Iodo do material adsorvente. O menor número de iodo observado foi de 110 mgI₂/g, sendo o valor de 623 mgI₂/g obtido para amostra de carvão produzido a 691 °C. Esse baixo número de iodo para amostra obtida com baixa temperatura de pirólise pode estar associado com a baixa degradação térmica da biomassa bem a baixa organização química do adsorvente em termos de formação de poros.

Tabela 6-9: Determinação do Número de iodo dos carvões pirolíticos produzidos a partir de vagens de Flamboyant

| Temperatura da pirólise (°C) | Carvão ativado dessa pesquisa | Demais Pesquisadores | |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------------|
| | | Paz (2021) | Lôbo (2019) ^c |
| 408 | 110 | | |
| 550 | 317 | 710 ^a | 1189 ^b |
| 691 | 623 | | |

^a Carvão de fibra de coco na temperatura de 800 °C

^b Carvão de podas de Jamelão (*Syzygium cumini*) na temperatura de 650 °C

Fonte: Autor (2022)

A NBR 11834:1991 estabelece para o número de iodo mínimo de 600 mgI₂/g para carvões a serem utilizados na adsorção de impurezas. Como observado na Tabela 6-9, apenas a amostra de carvão produzido a partir da pirólise de vagens de Flamboyant empregando a temperatura de 691 °C atendeu essa já referida norma brasileira.

A determinação do número de iodo se tornou cada vez mais importante nas indústrias produtoras de carvão por medir a capacidade de adsorção de certos materiais. Na técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂), como este composto tem um tamanho relativamente pequeno em relação a estrutura de muitas espécies de outros poluentes, o número de iodo é realizado a fim de ter uma comparação, devido à estrutura da molécula do iodo ser maior comparado ao nitrogênio. A molécula de nitrogênio possui acessibilidade a poros que

possivelmente moléculas orgânicas não possuem acessibilidade, tornando o valor de área específica enganoso quando se trata de adsorção (Nascimento et al., 2017).

A temperatura do processo de fabricação do carvão interfere no Número de Iodo do material adsorvente. O menor número de iodo observado foi de 110 mgI₂/g, sendo o valor de 623 mgI₂/g obtido a 691 °C (Tabela 6-9). O baixo número de iodo obtido em baixa temperatura de pirólise pode ter relação com a pequena degradação térmica da biomassa bem ao grau de organização química do adsorvente em termos de formação de poros.

Portanto, admitindo-se o carvão com as melhores características adsorventes, temos que cada tonelada de biomassa pode gerar até 210 kg de carvão ativado na temperatura de pirólise de 691 °C e, assim, a receita gerada seria de R\$ 2.520,00 pelo aproveitamento do resíduo estudado nessa pesquisa.

7. CONCLUSÕES

Observando os resultados experimentais obtidos nas diferentes etapas dessa investigação (caracterização da biomassa, pirólise do material, caracterização do carvão produzido e teste de adsorção de azul de metileno), são destacadas as seguintes conclusões:

O alto teor de material volátil e o baixo teor de umidade da biomassa em estudo, mostra que está se encontra adequada para o processo de pirólise. A ausência de compostos de enxofre favorece a utilização desse tipo de biomassa em processos térmicos.

O processo de degradação térmica de vagens de Flamboyant em diferentes configurações experimentais possibilitou alcançar diferentes rendimentos para a fração sólida (carvão). Com temperatura de 691 °C e taxa de aquecimento de 30 °C/min foi detectado o menor e carvão (20,80%), sendo o maior rendimento (33,50%) obtido na temperatura de 408 °C e taxa de aquecimento do reator de 30 °C/min.

O aumento da temperatura teve efeito negativo ao rendimento do carvão, que diminuía ao longo do processo. Logo, esta variável apresenta um importante indicativo para a composição e capacidade de produção dos subprodutos obtidos por intermédio da pirólise.

Apesar da amostra produzida utilizando a temperatura de 691 °C ter apresentado o menor rendimento, 20,80%, é importante ressaltar que ela é, também, a amostra de melhor qualidade em relação à capacidade adsorptiva, como demonstrado pelo teste do número de iodo. Nessa faixa de temperatura, o número de iodo atingido foi de 623 mgI₂/g, superior ao mínimo estabelecido pela NBR 11834:1991.

Considerando as características acima e, ainda, a facilidade de obtenção da biomassa estudada neste trabalho, além das vantagens ambientais que sua reutilização proporciona, o considerável valor econômico que ela gera e as dificuldades enfrentadas pelas estações de tratamento, observa-se que a produção de carvão ativado a partir da pirólise das vagens de Flamboyant torna-se um processo viável, com boa performance e valor final mais acessível, visto que, atualmente o carvão ativado ainda é um material com valor relativamente elevado.

REFERÊNCIAS

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. **The Art, Science, and Technology of Charcoal Production.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, abr. 2003.

BORBA, Roberto Ferrari. **Carvão mineral.** 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/carvao.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

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

CAVALCANTE, V. R. **"Produção de carvão ativado a partir de resíduo de coco, banana e laranja."** 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Universidade Católica de Pernambuco, Recife, PE, 2015.

CERANIC, M. et al. **Experimental investigation of corn cob pyrolysis.** *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 8, n. 6, p. 063102, nov. 2016.

Como teve início a arborização urbana no Brasil - busca - São Bernardo. Disponível em: <https://www.saobernardo.sp.gov.br/busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_returnToFullPageURL=http%3A%2F%2Fwww.saobernardo.sp.gov.br%2Fweb%2Fsb%2Fbusca%3Fp_auth%3DCVnX1gRE%26p_p_id%3D3%26p_p_lifecycle%3D1%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_state_rcv%3D1&_101_assetEntryId=513497&_101_type=content&_101_urlTitle=como-teve-inicio-a-arborizacao-urbana-no&inheritRedirect=true>. Acesso em: 5 ago. 2022.

CORTEZ, L. C. **Estudo do potencial de utilização da biomassa resultante da poda de árvores urbanas para a geração de energia: Estudo de Caso: AES ELETROPAULO.** São Paulo, 2010. 246p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

DĄBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. **Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review.** *Chemosphere*, v. 58, p. 1049-1070, 2005.

DAIOGLOU, V. et al. **Projections of the availability and cost of residues from agriculture and forestry.** *GCB Bioenergy*, v. 8, n. 2, p. 456–470, 29 jul. 2015.

DELONIX regia. Wikipédia. [200-]. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Delonix_regia> . Acesso em: 10 out. 2021.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 220-229, 2008.

DONATE, P. M. **Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa.** *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.

EL-HENDAWY, A. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G. **Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 272-278, 2008.

FIGUEIREDO, K. **Jardim Botânico do Rio de Janeiro**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/brasil/jardim-botanico-do-rio-de-janeiro/>>. Acesso em: 5 ago. 2022.

FURTADO, T. S. et al. **Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de Pinus taeda em diferentes idades**. Revista Árvore, v. 36, n. 3, p. 577–582, 2012.

GOMES, C. F. S; MAIA, A. C. C. **Ordenação de alternativas de biomassa utilizando o apoio multicritério à decisão**. Produção, v. 23, p. 488–499, 2013.

GUARDABASSI, P. M. **Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia: perspectivas para países em desenvolvimento**. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado em Energia)-Universidade São Paulo, São Paulo, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 63p., 2006.

IRAWATI, D. et al. Characterization of branch waste of several tropical fruit tree species as considerations for bioenergy resources. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 449, n. 1, p. 012019, 1 fev. 2020.

JULCEIA. **Flamboyant [Delonix regia (Bojer ex Hook.) Raf.** Disponível em: <<https://www.aplantadavez.com.br/2014/10/flamboyant-delonix-regia-ex-hook.html>>. Acesso em: 17 jul. 2021.

JÚNIOR, C. M. V. et al. **Aproveitamento energético a partir da gaseificação de resíduos do cultivo de milho (Zea mays) após três anos em estoque**. Research, Society and Development, v. 10, n. 15, p. e331101522672–e331101522672, 27 nov. 2021.

JUVILLAR, J. B. **Tecnologias da transformação da madeira em carvão vegetal**. In: PENEDO, W. R. (Comp.). Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: CETEC, 1980. 158 p. (Série Publicações Técnicas, n. 1).

KLAAS, M. et al. **The effect of torrefaction pre-treatment on the pyrolysis of corn cobs**. Results in Engineering, v. 7, p. 100165, set. 2020.

LIMA, N. S. DE B; BARROS, J. A. S; CARAMÃO, E. B. **Caracterização de bio-óleos obtidos através da pirólise**. In: SEMANA DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, 18, 2016, Aracajú, SE, 2016, p. 1–4.

MACHADO, P. R. S. **"Prospecção De Bioprodutos a Partir Da Degradação Termoquímica Do Sabugo De Milho Visando Aplicação Industrial"**, p. 5–7, 2019. Disponível em: [https://umbu.uft.edu.br/bitstream/11612/1242/1/Paulo Ricardo Silva Machado - Dissertação.pdf](https://umbu.uft.edu.br/bitstream/11612/1242/1/Paulo%20Ricardo%20Silva%20Machado%20-%20Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf).

MACIÁ-AGULLO, J. A., MOORE, B. C., CAZORLA-AMORO´S, D., LINARESSOLANO, A. **Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation**. Carbon v. 42, p. 1367–1370, 2004.

MAIA, D. S. **Aproveitamento do carvão ativado obtido da casca de castanha de caju no processo de tratamento de águas cinzas.** (Dissertação) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2021.

MANGUEIRA ESV (2014) **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin.** Dissertação, Universidade Federal da Paraíba. 103p.

MANZATO, L. et al. **New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization.** Journal of Molecular Structure, v. 1143, p. 229–234, set. 2017.

MARIN, P. et al. **Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models.** Environmental Technology, v. 35, n. 18, p. 2356–2364, 9 abr. 2014.

MARTINS, D. D. S. **Produção de biocarvão a partir de resíduos de babaçu com a aplicação do planejamento experimental.** (Dissertação) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2021.

MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., CATURLA, F., SELLÉS, M. J. **Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid.** Carbon, 33 (1995), p. 1105

MÜLLER-HAGEDORN, M. et al. **A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.68, n.1, p.231-249, 2003.

NABAIS, J. V.; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. **Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp.** Bioresource Technology, v. 99, p. 7224-7231, 2008

NASCIMENTO, P. F. P. et al. **Wood sawdust and sewage sludge pyrolysis chars for CO₂ adsorption using a magnetic suspension balance.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 95, n. 11, p. 2148–2155, 9 maio 2017.

NIEDERSBERG, C. **"PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO TUNGUE (Aleurites fordii) , RESÍDUO DO PROCESSO"**, Mestrado, p. 1–65, 2012. Disponível em: http://www.unisc.br/portal/upload/com_arquivo/dissertacao_carolina_niedesberg.pdf.

OLIVEIRA, Nielmar. **Nova proposta de classificação territorial do IBGE vê o Brasil menos urbano.** Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-07/nova-proposta-de-classificacao-territorial-do-ibge-ve-o-brasil-menos-urbano>>. Acesso em: 02 ago. 2021.

PALMAS. **"Plano Municipal de Saneamento Básico de Palmas - TO"**, v. II, p. 137, 2014.

PATRICK, J. W. **Porosity and applications.** New York: John Wiley & Sons, 1995.

PAZ, E. C. S. **"Production and characterization of the solid product of coconut pyrolysis"**, 2021.

PEDROZA, M. M. "**Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**", Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, p. 210, 2011.

Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12.305, 2 de agosto de 2010. Presidência da República, Departamento da Casa Civil. Brasília.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization.** Chemical Engineering Journal, v. 140, p. 32-42, 2008

RODRIGUES, C. R. **Degradação térmica da casca de arroz e utilização do carvão obtido no processo para polimento de águas cinzas.** (Dissertação) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2019.

RODRIGUES, M. I; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 3. ed. Editora Casa do Espirito Santo Fé e Amor. Campinas, São Paulo, 2014.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. **Recommendations for the characterization of porous solids.** International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

ROWELL, R. M. et al. Cell wall chemistry In: ROWELL, R.M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites.** Boca Raton: CRC Press, 2005. p.121-138

SANCHEZ, M. E. et al. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge.** Biomass and Bionergy, 2009.

SANCHOTENE, M. do C.C. **Desenvolvimento e perspectivas da arborização urbana no Brasil.** In: Congresso Brasileiro de Arborização Urbana, 2, 1994. São Luís – Ma. Anais. São Luís, Sociedade Brasileira de Arborização Urbana; 1994.

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. **The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses.** Carbohydrate Polymers, v.82, p. 39-45, 2010.

SHIE, J., LIN, J., CHANG, C., LEE, D., WU, C. **Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds.** Resources, Conservation and Recycling, v. 39, p. 51-64, 2003.

SIEBENEICHLER, E. A. et al. **Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de Eucalyptus cloeziana.** Revista Ciência da Madeira - RCM, v. 8, n. 2, p. 82-94, 5 maio 2017.

SILVA, Aderbal Gomes da; PAIVA, Haroldo Nogueira de; GONÇALVES Wantuelfer. **Avaliando a arborização urbana.** Viçosa: Aprenda Fácil. 2007.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 57, p. 603-619, 1985.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry fundamentals and applications** London: Academic Press, 1993. 293p.

ULBALDINO, P. 1808 – Real Horto Botânico. Disponível em: <<https://historiadorioparatodos.com.br/timeline/1808-fabrica-de-polvora-e-real-horto-botanico/>>. Acesso em: 6 ago. 2022.

VARGAS, A. M. D. M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH.** (Dissertação) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010: 87p.

VIDAL, M.; GONÇALVES, W. **Curso de paisagismo.** Viçosa, MG: UFV, 1999.

VIEIRA, G. E. G. et al. **Biomassa : uma visão dos processos de pirólise.** Revista Liberato, v. 15, p. 105–212, 2014.

VIEIRA, G. E. G. et al. **Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison.** Bioresource Technology, v. 100, p. 1544–1547, 2009.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. **Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water.** Separation and Purification Technology, v. 47, p. 10-19, 2005a.

YANG, H. et al. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.** Fuel, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, ago. 2007.