



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

Ciências Ambientais

AMANDA ALVES DOMINGOS MAIA

**A BIOMASSA *CAPSICUM SPP.* COMO FONTE DE BIOENERGIA E
ADSORÇÃO DE METAIS**

Sorocaba

2017

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



unesp
Sorocaba

AMANDA ALVES DOMINGOS MAIA

**A BIOMASSA *CAPSICUM SPP.* COMO FONTE DE BIOENERGIA E
ADSORÇÃO DE METAIS**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes

Sorocaba

2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Maia, Amanda Alves Domingos.

A biomassa *Capsicum spp.* como fonte de bioenergia e adsorção de metais / Amanda Alves Domingos Maia, 2017.
140 f.: il.

Orientador: Leandro Cardoso de Moraes.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2017.

1. Biomassa. 2. Biocombustíveis. 3. Adsorção. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

Dedico aos meus pais, Neuza e Armando,
minhas irmãs, Sara, Renata e Rani (*in
memorian*).

Agradecimentos

Após esse longo e rápido percurso, agradeço a todos que duvidaram da minha capacidade, eles definitivamente são responsáveis pelas minhas maiores conquistas.

Agradeço a Deus, só Ele e eu sabemos como é gratificante chegar aqui. À minha família, que mesmo distante me fornece a segurança necessária para seguir em frente. À minha mãe Neuza, não importa o quão longe eu vá, ela sempre me espera ansiosa no portão de nossa casa. Valentina e Sofia, meu amor por vocês é maior do que qualquer coisa no mundo. Não imagino minha vida sem vocês. Muito obrigada por todo esse amor incondicional.

Agradeço às pessoas maravilhosas que conheci em Sorocaba, que me consideraram como filha, amiga, irmã e parceira de todas as horas. A minha estadia aqui jamais seria a mesma sem vocês. Mulheres incríveis, com a força de um batalhão, que lutam todos os dias para seguir em frente, e mais, lutam todos os dias para tornar o mundo melhor. Amira, Edna e Cássia, vocês são incríveis.

Não posso esquecer minhas companheiras de república, cada uma com a sua particularidade. Foram capazes de me acompanhar em meus momentos mais difíceis, me ajudando na minha evolução. Sabem de coisas que qualquer um duvidaria. Evoluímos juntas, várias conversas na madrugada (risos), várias festas, aventuras, surpresas, sagas e principalmente, muitas superações.

Meus parceiros e amigos de laboratório, Yemall e Renata, guerreiros diários que jamais perderam a ternura. Meus amigos de Campinas, que mesmo diante das dificuldades, sei que posso contar com vocês. Amizades assim fazem a gente manter a fé na humanidade. Agradeço meu orientador, Leandro e ao pessoal da UNESP.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo que financiou os meus estudos.

Agradeço a todos que de alguma forma cruzaram meu caminho, vocês me ensinaram algo e também levaram algo de mim. Desejo a vocês todas as conquistas do mundo e meu sincero Obrigada. Assim seguiremos, rumo ao infinito e além. Vida longa e próspera a todos.

*Cuidado para não chamar de
inteligentes apenas aqueles que
pensam como você*

(Ugo Ojetti)

MAIA, A.A.D., A biomassa *Capsicum spp.* como fonte de bioenergia e adsorção de metais, 2017. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Campus de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

RESUMO

O Brasil se encontra entre os países de maior produção agrícola do mundo. Diante desse fato, o país tem se tornado alvo de pesquisadores no que diz respeito à reutilização de resíduos provenientes de atividades agroindustriais. Esses resíduos são considerados biomassas com grande potencial para a produção de uma energia limpa, bem como, biocombustíveis que podem ser utilizados sem agredir o meio ambiente. Além disso, essas biomassas também podem ser utilizadas em tratamento de águas e efluentes, agindo como adsorvedores de poluentes que não são, necessariamente, removidos por meio do tratamento convencional. Diante disso, o estudo dessas biomassas tem sido de extrema importância para o país, visando descobrir o potencial de biomassas alternativas que são capazes de promover o desenvolvimento de novas tecnologias. O trabalho objetivou o estudo da biomassa *Capsicum spp.*, visando a obtenção de um produto rentável e ambientalmente favorável. A biomassa e o resíduo sólido da pirólise foram submetidos a diversos testes de caracterização e identificação analítica, como análise elementar, análise imediata, rendimento gravimétrico (RG), análise térmica (AT), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de Raios-X (DRX), poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) e testes de adsorção. As análises térmicas mostraram que a decomposição da biomassa e seus biocarvões variaram entre 150°C e 500°C, as etapas de desidratação atingiram no máximo os 150°C. Em torno de 600°C houve a formação de carbonatos e 800°C a formação de óxidos. As análises de DRX mostraram que as fases cristalinas das amostras estão em menores quantidades e foram identificados alguns elementos como, carbono, oxigênio, ferro, alumínio, óxidos, carbonatos e outros. Os espectros de infravermelho mostraram ligações químicas como, hidroxilas (-OH), lignina, cetona (-C = O), hemicelulose, C = O, CO, COC e anéis aromáticos. A microscopia de varredura mostrou a porosidade da amostra, que variou de acordo com a temperatura de pirólise e permitiu observar sua estrutura densa e seus poros heterogêneos. O EDS identificou elementos como Potássio, Silício, Magnésio, Fósforo, Enxofre, Alumínio, Cálcio e Sódio em todas as amostras. Ensaio de adsorção mostraram que houve uma reação química de pseudo-segunda ordem e que o modelo de Langmuir foi o mais adequado. A biomassa revelou-se possível fonte de bioenergia, com apreciável potencial econômico. O processo de pirólise em forno mufla demonstrou ser capaz de produzir biocarvão de qualidade. Tanto a biomassa, como o biocarvão se mostraram eficientes para uso como adsorvente de metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: *Capsicum*. Biomassa. Biocarvão. Bioenergia. Adsorção.

MAIA, A.A.D., Biomass *Capsicum spp.* as a source of bioenergy and heavy metals adsorption, 2017. 140 f. Thesis (Environmental Science PhD) – Campus of Sorocaba, UNESP – São Paulo State University, Sorocaba, 2015.

ABSTRACT

Brazil is among the countries with the highest agricultural production in the world and the country has become the target of researchers with regard to the reuse of waste from agroindustrial activities. These wastes are also called biomass with great potential for bioenergy production, as well as biofuels that can be used without harming the environment. In addition, such biomass can also be used in water and effluent treatment, acting as adsorbents for pollutants which are not necessarily removed by conventional treatment. Therefore, the study of these biomass has been extremely important for the country, aiming to discover the potential of alternative biomass that are capable of promoting the development of new technologies. The study aimed to study the biomass *Capsicum spp.*, in order to obtain a profitable and environmentally favorable product. The biomass and the solid residue of the pyrolysis were subjected to several tests of characterization and analytical identification, such as ultimate analysis, proximate analysis, gravimetric yield and gravimetric yield factor, thermal analysis, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Higher Heating Values (HHV), Lower Heating Values (LHV) and adsorption tests. Thermal analyzes showed that biomass and biochar decomposition varied between 150 ° C and 500 ° C, the dehydration stages reached a maximum of 150 ° C. At about 600 ° C there was the formation of carbonates and 800 ° C the formation of oxides. XRD analyzes showed that the crystalline phases of the samples are smaller and some elements such as carbon, oxygen, iron, aluminum, oxides, carbonates and others have been identified. FTIR showed chemical bonds such as hydroxyls (-OH), lignin, ketone (-C = O), hemicellulose, C=O, CO, COC and aromatic rings. SEM analyzes showed the sample porosity, which varied according to the pyrolysis temperature and allowed to observe its dense structure and its heterogeneous pores. The EDS identified elements as Potassium, Silicon, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, Aluminum, Calcium and Sodium in all samples. Adsorption tests showed that there was a chemical reaction of pseudo-second order and Langmuir model was the most adequate. Biomass proved to be a possible source of bioenergy, with significant economic potential. The muffle furnace pyrolysis process has been shown to be capable of quality biochar production. Both biomass and biochar seems to be efficient at heavy metals removal.

Key-words: *Capsicum*. Biomass. Biochar. Bioenergy. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de realização do projeto.....	25
Figura 2 - Estimativa da formação e decomposição de biocarvão usando curvas TG em razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera inerte e oxidante.....	45
Figura 3 - Curvas TG e DTG da biomassa seca em atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 5°C/min (A), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (B) e 10°C/min (C).	56
Figura 4 - Curvas TG e DTG da biomassa seca em atmosfera inerte e razões de aquecimento de 5°C/min (D), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (E) e 10°C/min (F).	58
Figura 5 - Curvas TG e DTG do BC250 atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 5°C/min (A), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (B) e 10°C/min (C).....	59
Figura 6 - Curvas TG e DTG do BC250 atmosfera inerte e razões de aquecimento de 5°C/min (D), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (E) e 10°C/min (F).....	59
Figura 7 - Curvas TG e DTG do BC350 atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 5°C/min (A), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (B) e 10°C/min (C).....	60
Figura 8 - Curvas TG e DTG do BC350 atmosfera inerte e razões de aquecimento de 5°C/min (D), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (E) e 10°C/min (F).....	60
Figura 9 - Curvas TG e DTG do BC450 atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 5°C/min (A), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (B) e 10°C/min (C).....	61
Figura 10 - Curvas TG e DTG do BC450 atmosfera inerte e razões de aquecimento de 5°C/min (D), $7,5^{\circ}\text{C/min}$ (E) e 10°C/min (F).....	61
Figura 11 - Difrátogramas da BS (A), BC250 (B), BC350 (C) e BC450 (D).....	64
Figura 12 - Espectroscopia de Infravermelho da BS, BC250, BC350 e BC450, na faixa de $500 - 4000\text{ cm}^{-1}$	67
Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura da BS com aumentos de 500 (A) e 1000 (B) vezes.	69

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura do BC250 com aumentos de 250 (A) e 2000 (B) vezes.	70
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura do BC350 com aumentos de 500 (A) e 1000 (B) vezes.	70
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do BC450 com aumentos de 250 (A) e 1000 (B) vezes.	71
Figura 17 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.....	82
Figura 18 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.....	82
Figura 19 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.....	83
Figura 20 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.....	83
Figura 21 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de OFW e KAS em razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca.....	87
Figura 22 - Curvas TG e DTG da BS em termos de (%/°C) em três razões de aquecimento.....	92
Figura 23 - Temperaturas de Ignição e Queima considerando os métodos de Intersecção e Desvio variando de acordo com diferentes razões de aquecimento...	94
Figura 24 - Testes de adsorção de contaminante inorgânico.....	102
Figura 25 - Cinética de Adsorção do Cromo pela BS e BC350 em pH 3 e 8 em uma concentração de [2 mg/L] e temperatura constante (21°C).	107
Figura 26 - Cinética de Adsorção do Cádmio pela BS e BC350 em pH 3 e 8, concentração de [2 mg/L] e temperatura constante (21°C).	108

Figura 27 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cromo.	109
Figura 28 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cromo.	110
Figura 29 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cádmio.....	111
Figura 30 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cádmio.....	112
Figura 31 - Regressões lineares empregando as isotermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cromo.	113
Figura 32 - Regressões lineares empregando as isotermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cromo.	114
Figura 33 - Regressões lineares empregando as isotermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cádmio.....	114
Figura 34 - Regressões lineares empregando as isotermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cádmio.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da biomassa seca e seus biocarvões	40
Tabela 2 - Rendimento gravimétrico e fator de rendimento gravimétrico dos biocarvões de <i>Capsicum</i>	43
Tabela 3 - Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) da BS e BC	44
Tabela 4 - Estimativa de BC pela diferença de massa residual da BS em atmosfera oxidante e inerte	46
Tabela 5 - Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio da biomassa seca e biocarvões	63
Tabela 6 - Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR da BS e BC na região entre 4000 a 400 cm ⁻¹	66
Tabela 7 - Elementos identificados pela Espectroscopia de Raios-X para BS e biocarvões	68
Tabela 8 - Energia de Ativação calculada considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca.....	84
Tabela 9 - Fator pré-exponencial calculado considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca.....	88
Tabela 10 – Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca.....	90
Tabela 11 - Temperatura e intensidade de picos da curva DTG em três razões de aquecimento	93
Tabela 12 - Temperaturas de ignição e queima da biomassa seca	93
Tabela 13 - Parâmetros característicos do processo de queima e ignição da biomassa.....	95
Tabela 14 - Modelos cinéticos de Pseudo-segunda e Pseudo-primeira Ordem em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de cromo	109

Tabela 15 - Modelos cinéticos de Pseudo-segunda e Pseudo-primeira Ordem em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de Cádmio.....	110
Tabela 16 - Isotermas de Langmuir e Freundlich em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de Cromo, para BS e BC350.....	116
Tabela 17 - Isotermas de Langmuir e Freundlich em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de cádmio, para BS e BC350	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo das análises realizadas nesse estudo, e suas respectivas amostras e laboratórios.....	26
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

α - Grau de Conversão

A – Fator pré-exponencial

AT – Análise Térmica

β – razão de aquecimento

BC – Biocarvão

BC250 – biocarvão produzido a 250°C

BC350 – biocarvão produzido a 350°C

BC450 – biocarvão produzido a 450°C

BS – Biomassa Seca

Ce – Concentração de equilíbrio (mg.L⁻¹)

CF – carbono fixo

CHN – carbono, hidrogênio e nitrogênio

Cr – Cromo

°C – grau Celsius

°C.min⁻¹ – Grau Celsius por minuto

DRX – Difração de Raio-X

DTG – Análise Termogravimétrica Derivada

Ea – Energia de Ativação

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X

FRG – fator de rendimento gravimétrico

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

ΔG – Energia Livre de Gibbs

g – grama

ΔH – Variação de entalpia

ICP-OES – Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado

J.mol⁻¹ – Joule por mol

k – constante da taxa de reação

K - Kelvin

kJ.mol⁻¹ – Kilojoules por mol

m α – massa atual

MAC – massa da amostra calcinada

MAS – massa da amostra seca

MAU- massa da amostra úmida

MB – massa da biomassa

MBS – massa da biomassa seca

MBAM - massa da biomassa antes de ir ao forno mufla

MBDM - massa da biomassa após ir ao forno mufla

MBU – massa da biomassa úmida

MC – massa do cadinho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

mf – massa final

mg.L⁻¹ – miligramas por litro

mi – massa inicial

MR – massa do recipiente

MRE – massa do recipiente+extrativos

MRRS - massa do conjunto recipiente +
resíduos do solvente

MV – materiais voláteis

n – ordem de reação

OFW – Ozawa-Flynn-Wall

PCI – Poder Calorífico Inferior

pH – Potencial Hidrogeniônico

PCS – Poder Calorífico Superior

Qe – soluto adsorvido por unidade de
massa do adsorvente

R² – coeficiente de relação

R – constante universal dos gases

RG – rendimento gravimétrico

Δ S – Variação de Entropia

TGA – Análise termogravimétrica

T – Temperatura Absoluta

Tb – temperatura de queima

tb – tempo da queima

TC – teor de cinzas

TE – teor de extrativos

Ti – temperatura de ignição

ti – tempo da ignição

Tm – temperatura do pico máximo

Tp – temperatura do pico

tp – tempo da temperatura de pico

TU – teor de umidade

UV/Vis - Espectroscopia no Ultravioleta
Visível

Sumário

APRESENTAÇÃO	21
OBJETIVOS.....	24
OBJETIVOS GERAIS	24
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
MATERIAIS E MÉTODOS	25
CAPÍTULO I: O USO DA BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO	27
RESUMO	27
CHAPTER I: BIOMASS AS SOURCE OF BIOCHAR PRODUCTION	28
ABSTRACT.....	28
1. INTRODUÇÃO	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1. Biomassa.....	29
2.1.1. O gênero <i>Capsicum</i>	30
2.1.2. Características Físico-químicas do Gênero.....	31
2.2. Biocarvão	32
2.2.1. Pirólise.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1. Resíduo de <i>Capsicum</i>	33
2.2. Preparação da Amostra.....	34
2.3. Produção do Biocarvão	34
2.4. Porcentagem de perda de massa.....	34
2.5. Análise Imediata.....	34
2.6. Rendimento Gravimétrico e Fator de Rendimento Gravimétrico	37
2.7. Poder Calorífico Superior e Inferior	38
2.8. Estimativa de formação de Biocarvão	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

3.1.	<i>Porcentagem de Perda de Massa</i>	39
3.2.	<i>Análise Imediata</i>	40
3.3.	<i>Rendimento Gravimétrico e Fator de Rendimento Gravimétrico</i>	42
3.4.	<i>Poder Calorífico</i>	43
3.5.	<i>Estimativa de formação de biocarvão</i>	45
4.	CONCLUSÃO	46
CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E BIOCARVÃO		48
	RESUMO	48
CHAPTER II: BIOMASS AND BIOCHAR CHARACTERIZATION		49
	ABSTRACT	49
1.	INTRODUÇÃO	50
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
2.1.	<i>Análise Térmica</i>	51
2.2.	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	52
2.3.	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> ..	52
2.4.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)</i>	52
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1.	<i>Análise Termogravimétrica</i>	53
3.2.	<i>Análise Elementar-CHN</i>	53
3.3.	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	54
3.4.	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> ..	54
3.5.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)</i>	55
4.	RESULTADOS	55
4.1.	<i>Análise Térmica</i>	55
4.2.	<i>Análise Elementar</i>	62
4.3.	<i>Difração de Raios-X</i>	63

4.4.	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..</i>	66
4.5.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS)</i>	68
5.	CONCLUSÕES	71
CAPÍTULO III: ESTUDO CINÉTICO		73
	RESUMO	73
CHAPTER III: KINETIC STUDY		74
	ABSTRACT.....	74
1.	INTRODUÇÃO	75
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	76
2.1.	<i>Estudo Cinético</i>	76
2.2.	<i>Energia de Ativação</i>	78
2.3.	<i>Parâmetros Termodinâmicos</i>	78
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1.	<i>Estudos Cinéticos e Parâmetros Termodinâmicos</i>	79
3.2.	<i>Parâmetros Termodinâmicos</i>	80
3.3.	<i>Temperatura de Queima e Ignição</i>	81
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1.	<i>Estudo Cinético</i>	81
4.2.	<i>Energia de Ativação</i>	84
4.3.	<i>Parâmetros Termodinâmicos</i>	89
4.4.	<i>Temperatura de Queima e Ignição</i>	91
5.	CONCLUSÃO	95
CAPÍTULO IV: ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....		96
	RESUMO	96
CHAPTER IV: ADSORPTION TESTS		97
	ABSTRACT.....	97
1.	INTRODUÇÃO	98

2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	99
2.1.	<i>Adsorção</i>	99
2.2.	<i>Metais Potencialmente Tóxicos</i>	99
2.3.	<i>Espectrômetro de Emissão óptica com plasma induzido acoplado</i>	100
2.4.	<i>Cinética de Adsorção</i>	101
2.5.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	101
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	101
3.1.	<i>Testes de Adsorção</i>	101
3.2.	<i>Modelo cinético de Pseudo-Primeira ordem</i>	103
3.3.	<i>Modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem</i>	103
3.4.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	104
4.	RESULTADOS.....	106
4.1.	<i>Ensaio de Adsorção</i>	106
4.2.	<i>Cinética de Adsorção</i>	108
4.3.	<i>Isotermas de Adsorção</i>	113
5.	CONCLUSÃO	117
	DISCUSSÃO FINAL	118
	CONCLUSÕES FINAIS	119
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

Apresentação

Nas ultimas décadas, especial atenção tem sido dada para minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diversos processos industriais. Esse interesse surgiu, pois o crescimento populacional e industrial tem contribuído cada vez mais para o agravamento dos problemas ambientais (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

A produção de alimentos, o consumo de água potável e o uso indiscriminado dos recursos naturais, têm ocorrido em escala proporcional à explosão demográfica (MEDEIROS; WANDERLEY; WANDERLEY, 2003; RECH; BURZKE; GULLO, 2012; TEIXEIRA et al., 2009). Com isso, o aumento da produção de alimentos tem sido um dos principais fatores sobre o mau uso dos recursos naturais (ALMEIDA et al., 2010) produzindo anualmente, uma enorme quantidade de resíduos considerados subprodutos das agroindústrias (EL-SHOUBAGY; EL-ZAHAR, 2014).

O problema se torna evidente a partir do momento em que, na maioria dos casos, os resíduos gerados não são depositados em locais apropriados, sendo geralmente, despejados em aterros sanitários, ou até mesmo, em lixões, opções nada favoráveis ao meio ambiente (DUNG et al., 2014; PADKHO, 2012).

Ainda se tratando de resíduos agroindustriais, estes são formados basicamente por cascas, caroços e diversos outros produtos que, além de fontes de matérias orgânicas, são fontes de proteínas, enzimas e óleos essenciais, passíveis de recuperação e aproveitamento (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

Esses resíduos são considerados materiais lignocelulósicos, formados por estruturas rígidas e fibrosas, compostas por polissacarídeos, celulose e hemicelulose (cerca de 70% da massa seca), entremeados por outra macromolécula, formada por álcoois aromáticos, a lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio (BRANCA; BLASI, 2013; CARRIER et al., 2011; MAIA; MORAIS, 2016).

Nesse contexto, a utilização desses resíduos agropecuários e agroindustriais, de lixo orgânico e de esgotos urbanos para a produção de bioenergia/biocombustível tem sido uma alternativa viável para substituir o uso de combustíveis fósseis (KOHLHEPP, 2010). Estando o Brasil, em destaque no cenário mundial com ampla produção de energia por fontes renováveis, com vasto uso de biomassas vegetais (MOTHÉ; MIRANDA, 2009; UCZAI; TAVARES; FILHO, 2012).

Em se tratando de produção de alimentos, anualmente, são desperdiçados cerca de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos em todo o mundo. Nos países europeus, o desperdício atinge cerca 20% e 25% de todo alimento produzido. No Japão, esse desperdício é de menos de 20%, e nos EUA chega até 35%. No Brasil o desperdício atinge até 30% de toda a produção agrícola (FAO, 2015; FAO; IFAD; WFP, 2015), colocando o país em 10º lugar no ranking mundial de desperdício de alimentos (FREIBAUER et al., 2011; GOULART, 2008).

Em contraste a esse desperdício, o Brasil é o país com a terceira maior produção de hortaliças em todo o mundo (SANTOS et al., 2015). Esse cultivo é um importante segmento no setor agrícola devido à crescente demanda do mercado consumidor (EPAMIG, 2006; SUDRÉ et al., 2010). Porém, seu desperdício anual atinge cerca de 40 kg/hab (FREIBAUER et al., 2011; GOULART, 2008). Além disso, estudos sobre a reutilização destes resíduos ainda são escassos.

Hortaliças do gênero *Capsicum* são mundialmente consumidas (GARCÍA, 2011) e consideradas como uma das mais importantes especiarias utilizadas em todo o mundo (LEE et al., 2004; SUDRÉ et al., 2010). Uma cultura importante, que é mundialmente consumida como hortaliça, condimento, planta medicinal e ornamental (BARBOSA et al., 2002; SILVA et al., 2012).

A biomassa proveniente da pimenta constitui um vasto campo de aplicações, tanto na obtenção de novos materiais (biocarvões) como na produção de bioenergia.

O processo de carbonização da biomassa é muito utilizado como alternativa para se obter outra fonte de energia renovável, o biocarvão, que é bastante utilizado, principalmente nas indústrias e até mesmo em residências (ANEEL, 2008).

Portanto, a conversão térmica da biomassa tem sido uma solução extremamente usada para uma melhor gestão dessa problemática ambiental (INYANG et al., 2012; SHAABAN et al., 2013; TSAI; LEE; CHANG, 2007).

A carbonização é conhecida como pirólise e se trata de um processo termoquímico de decomposição direta dos componentes orgânicos presentes na biomassa. Esse processo, geralmente ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio (MAIA; MORAIS, 2016) e gera produtos úteis, tais como: a porção líquida (bio-óleo), gasosa (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6) e sólida que é o biocarvão propriamente dito.

Diante dessa gama de opções e dos problemas causados pela grande quantidade de resíduos agrícolas, estudos que visam melhorias ambientais,

utilizando essas fontes alternativas, têm recebido muita atenção e sido um dos grandes alvos da pesquisa mundial (NARDELLI; GRIFFITH, 2003; TAKOLPUCKDEE, 2014).

Com isso, esse trabalho objetivou a conversão térmica da biomassa *Capsicum* para produção de biocarvão a ser utilizado como fonte de bioenergia e remoção de metais potencialmente tóxicos da água. A eficiência do processo de conversão térmica está diretamente relacionada com as características da biomassa e com as condições de pirólise.

Sendo assim, a caracterização da biomassa e seus biocarvões, foi fundamental para a compreensão do processo de conversão, auxiliando na determinação das condições consideradas nesse projeto. O estudo cinético forneceu as informações necessárias para corroborar a conversão térmica e o estudo de adsorção apresentou mais uma funcionalidade para a biomassa utilizada.

Objetivos

Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo do processo pirolítico de conversão da biomassa do gênero *Capsicum*, com o aquecimento em forno mufla considerando diferentes temperaturas, em atmosfera oxidante e inerte, para obtenção produtos de maior valor agregado como o biocarvão. O trabalho também teve como objetivo a utilização dessa biomassa na remoção de metais potencialmente tóxicos na água.

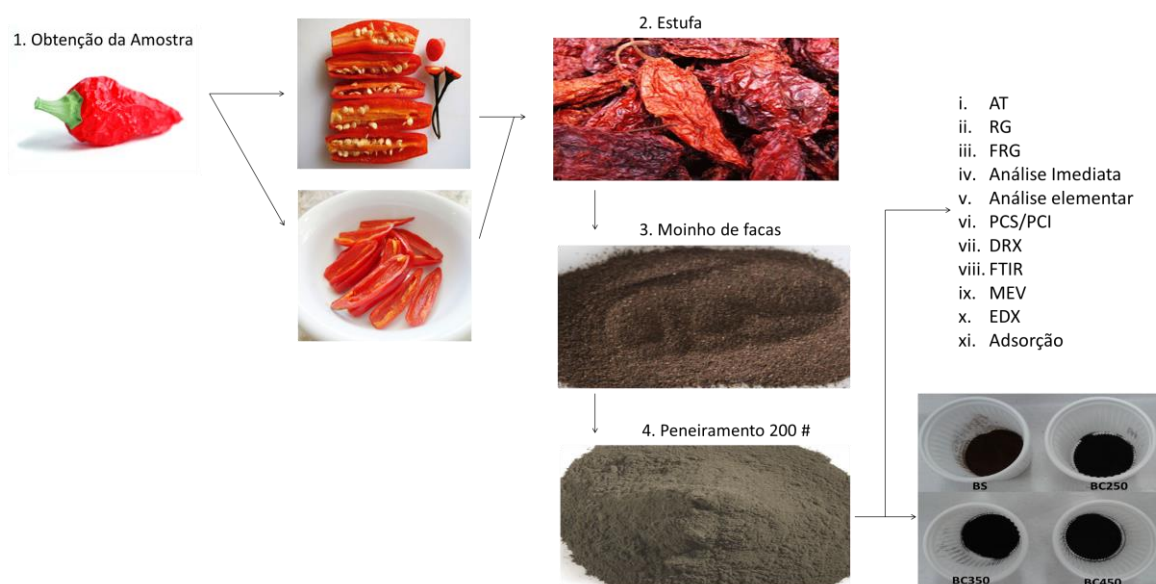
Objetivos Específicos

- ✓ Comparação entre as características físicas, químicas e térmicas da biomassa do gênero *Capsicum*, tanto das amostras secas, quanto dos biocarvões;
- ✓ Estudo cinético das amostras através das análises termogravimétricas e
- ✓ Avaliar o uso da biomassa e seus biocarvões na adsorção de metais.

Materiais e Métodos

O trabalho apresentado foi realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Ciências e Tecnologia, campus de Sorocaba. As etapas de realização das fases do experimento podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Esquema de realização do projeto.



Fonte: Autoria própria.

No Quadro 1, é possível ver as análises realizadas nesse estudo, bem como as amostras consideradas para cada análise e os laboratórios onde foram realizadas.

Quadro 1 - Resumo das análises realizadas nesse estudo, e suas respectivas amostras e laboratórios

Análise	Amostras	Laboratório
Análise Imediata	BS/ BC*	Água e Solos - Unesp Sorocaba
Rendimento e Fator Gravimétrico	BC	Água e Solos - Unesp Sorocaba
Poder Calorífico Superior e Inferior	BS/ BC	Biomassa e Bioenergia - UFSCar Sorocaba
Análise Elementar (CHN)	BS/ BC	Central Analítica do Instituto de Química - USP São Paulo
Difração de Raio-X	BS/ BC	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Espectroscopia de Infravermelho	BS/ BC	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Microscopia Eletrônica de Varredura	BS/ BC	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X	BS/ BC	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Análise Térmica	BS/ BC	Bioenergia e Tratamento de Efluentes
Ignição e Queima	BS	Bioenergia e Tratamento de Efluentes
Estudo Cinético	BS	Bioenergia e Tratamento de Efluentes

Fonte: Autoria própria. *BS-Biomassa seca; BC- Biocarvões

Capítulo I: O uso da Biomassa para produção de Biocarvão

RESUMO

Atualmente, a agricultura representa o setor de maior influência no país. O agronegócio vem buscando cada vez mais a maximização de lucro. A enorme demanda exige a ampliação da oferta, incentivando a produção exacerbada, gerando muito resíduo. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais e contribui consideravelmente para a geração desses resíduos. O grande volume de resíduos gerados tem sido o maior responsável pelos problemas ambientais observados na atualidade e, devido a isso, esses resíduos têm se tornado o foco de inúmeros pesquisadores. Esses resíduos também são chamados de biomassa e sua utilização é bem variada. A biomassa, quando submetida à temperaturas elevadas passa por transformação, no qual, todos os seus componentes são exaustivamente modificados. Esse capítulo traz informações sobre a biomassa utilizada neste trabalho, bem como, sua utilização na produção de biocarvões. O resíduo do gênero *Capsicum* era proveniente do uso para fabricação de molhos e condimentos. O resíduo foi seco em estufa e pirolisado em diferentes temperaturas. Em seguida, análises foram realizadas visando à identificação das melhores condições de pirólise e de melhor biocarvão obtido. Sendo assim, obteve-se uma perda de massa entre 45 e 75%, variando de acordo com a temperatura de pirólise. A análise imediata identificou um teor de umidade de 34,6%, o teor médio de voláteis foi de 46,5%, de carbono e carbono fixo foram de 22,3 e 31,1%, respectivamente. O rendimento gravimétrico dos biocarvões variou entre 28 e 58% e a estimativa de formação de biocarvão mostrou que nas temperaturas de 350 e 450°C houve a maior porcentagem de biocarvão formado. Considerando o modelo de intersecção, a temperatura de ignição e queima variou entre 342 – 354°C e 470 – 503°C, respectivamente. O modelo de desvio encontrou uma temperatura de ignição entre 210 – 249°C. Os valores obtidos mostram que a biomassa estudada se mostra adequada para a produção de biocarvão.

Palavras-chave: *Capsicum*. Resíduo Agroindustrial. Biocarvão. Pirólise.

Chapter I: Biomass as source of biochar production

ABSTRACT

Currently, agriculture represents the most influential sector in Brazil. Agribusiness has been increasingly seeking profit maximization. In addition, the huge demand requires the expansion of the supply, encouraging the exacerbated production, generating much waste. Brazil is one of the largest producers in the world and contributes considerably to the generation of solid residue. The large volume of waste generated has been the main responsible for the environmental problems observed today, and because of this, these wastes have become the focus of many researchers. These residues are also called biomass and their use is very varied. Biomass when exposed to high temperatures passes by thermochemical conversion and all its components are extensively modified. This chapter allows to know about the biomass used in this thesis, as well as its use in biochar production. *Capsicum* waste was derived from the use for the manufacture of sauces and condiments. The residue was oven dried and pyrolyzed at different temperatures. Analyzes were carried out aiming at the identification of the best pyrolysis conditions and best biochar at the end of process. Thus, a mass loss was between 45 and 75%, varying according to the pyrolysis temperature. The immediate analysis identified a moisture content of 34.6%, the average volatile content was 46.5%, carbon and fixed carbon were 22.3 and 31.1%, respectively. The gravimetric yield of the biochars varied between 28 and 58% and the estimation of biochar formation showed that at 350 and 450°C there was the highest percentage of biochar obtained. Considering the intersection model, the ignition and burnout temperature varied between 342 - 354°C and 470 - 503°C, respectively. The deviation model found an ignition temperature between 210-249 ° C. The obtained values show that the studied biomass is suitable for the biochar production.

Keywords: *Capsicum*. Agroindustrial waste. Biochar. Pyrolysis.

1. Introdução

A agricultura é um dos setores de maior influência nos aspectos sociais, políticos e econômicos do país. Atualmente, o agronegócio abrange inúmeros processos organizacionais buscando a maximização de lucro. A enorme demanda exige a ampliação da oferta, incentivando cada vez mais a produção exacerbada, gerando uma quantidade demasiada de resíduos (VILELA; MACEDO, 2000).

O Brasil se encaixa como um dos maiores produtores mundiais, contribuindo consideravelmente para a geração e fornecimento de diversos resíduos (FARRÉ, 2006; VIEIRA, 2012). Dessa forma, o aumento de problemas ambientais causado pelo grande volume desses resíduos gerados pelas indústrias e agricultura tem se tornado o foco de pesquisadores (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; COELHO et al., 2001; MORGADO et al., 2000) revelando que grande parte desse resíduo alimentício pode ser utilizado como biomassa (ALOTHMAN et al., 2014).

Essas biomassas são descritas como uma das matérias-primas mais promissoras, abundantes e renováveis, disponível para a manutenção das indústrias e fundamental para o sustento de uma economia global sustentável (KUMAR et al., 2009).

Dessa forma, a alta disponibilidade desses recursos e tecnologias avançadas, tem contribuído para o reconhecimento mundial do país no desenvolvimento de pesquisas com biomassas (COSTA; JUNIOR; ARANDA, 2010).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Biomassa

Biomassa é formada principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Algumas biomassas também podem apresentar uma pequena porção inorgânica em sua composição, variando de 1 a 15% em madeiras, biomassas herbáceas e resíduos agrícolas (YAMAN, 2004; YIN et al., 2013).

A biomassa também pode ser caracterizada como matéria vegetal oriunda da fotossíntese, contendo energia química procedente da transformação energética da radiação solar (RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1995; VIEIRA, 2012).

Tem origem diversa, podendo ser proveniente de madeira, plantas herbáceas, bagaços, resíduos agroindustriais, resíduos de papel, resíduos sólidos municipais, resíduos de alimentos, de animais, de plantas aquáticas e de algas, entre outros.

A biomassa tem sido considerada como uma das principais fontes de recurso para produção de energia no mundo (GANI; NARUSE, 2007).

2.1.1. O gênero *Capsicum*

O Brasil é considerado o centro da diversidade do gênero *Capsicum*. O cultivo de inúmeros gêneros de pimentas ocorre praticamente em todo o país. O cultivo familiar de pimentas é um dos melhores exemplos de agricultura e de integração pequeno agricultor - agroindústria (JUNIOR et al., 2012; PETER, 2007; SUDRÉ et al., 2010; VIEIRA et al., 2015a, 2015b).

O cultivo do gênero apresenta grande importância socioeconômica, contribuindo para a geração de renda em pequenas propriedades e permanência de pessoas na área rural (FURTADO; DUTRA; DELIZA, 2006). Nesse contexto, o gênero representa a base de renda familiar caracterizada como pequenos agricultores (MEDEIROS, 2009; MOULIN, 2013; PETER, 2007).

A produtividade anual desse gênero normal gira em torno 65 t/ha, com uma estimativa de que a área anual de cultivo é de aproximadamente 20 mil ha (IBGE, 2013; MORETTI et al., 2012; VIEIRA et al., 2015a).

Diante de sua popularização, é possível notar o aumento da área de cultivo e o estabelecimento de novas agroindústrias voltadas para esse produto. Ampliando o agronegócio, envolvendo desde pequenas fábricas artesanais caseiras de conservação até empresas multinacionais que competem na exportação de especiarias e temperos, se tornando um grande segmento de produção de hortaliças no país (DOMENICO et al., 2012; RIBEIRO et al., 2008). Além do abastecimento do mercado interno, parte da produção é exportada em forma de páprica, pasta, desidratada, conservas ornamentais, entre outros (EMBRAPA, 2008).

Essas espécies também são fontes de matéria-prima para extração de corantes, aromatizantes e oleorresinas. São usadas, ainda, na forma de pó, adicionado a sementes destinadas à alimentação de aves, na forma de gel e em fios de sutura veterinária (OLIVEIRA, 2011; PINTO; PINTO; DONZELES, 2013).

2.1.2. Características Físico-químicas do Gênero

As pimentas são consideradas plantas herbáceas da família Solanaceae, à qual pertencem também o tomate e a batata (RIBEIRO et al., 2008).

O interesse em diversas espécies de pimenta é devido ao fato de que são fontes de inúmeros nutrientes, tais como a vitamina C, compostos fenólicos, flavonoides, carotenoides, lignina, celulose, hemicelulose, entre outros (DEEPA et al., 2007; MATERSKA; PERUCKA, 2005; TOPUZ; OZDEMIR, 2007). Além disso, essa biomassa também é rica em capsaicinóides (ESTRADA et al., 2002; MINGUEZ-MOSQUERA; HORNERO-MENDEZ, 1993).

O gênero também possui grande quantidade de hidrocarbonetos, oxigênio e grupo hidroxila (MINGUEZ-MOSQUERA; HORNERO-MENDEZ, 1993; UQUICHE; DEL VALLE; ORTIZ, 2004; WEISSENBERG et al., 1997). As antocianinas, compostos flavonoides, com carbono, oxigênio, açúcares e ácidos orgânicos. São solúveis em água e instáveis em temperaturas elevadas (OCHOA-ALEJO; RAMIREZ-MALAGON, 2001).

Além do interesse alimentício, há ainda o interesse financeiro no gênero *Capsicum*. Dessas espécies podem ser extraídas as oleorresinas, que são compostas por álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, fenóis, hidrocarbonetos, terpenos, capsaicina, dihidrocapsaicina, capsantina e capsorubina (GALLEGO, 2007).

Os capsaicinóides são alcaloides e os de maior ocorrência são a capsaicina ($C_{18}H_{27}O_3N$) e a dihidrocapsaicina ($C_{18}H_{29}O_3N$) (BOSLAND; BARAL, 2007; GURUNG et al., 2011). A capsaicina e a dihidrocapsaicina constituem 90% dos capsaicinóides e somente a capsaicina representa 71% dos capsaicinóides. Essas substâncias são produzidas a partir dos aminoácidos fenilalanina e valina, pela via dos fenilpropanóides (DÍAZ et al., 2004). A capsaicina presente na biomassa seca do fruto é proveniente da placenta (cerca de 2,5%), das sementes (cerca de 0,07%) e pericarpo (0,03%) (MAZIDA; SALLEH; OSMAN, 2005; PINO; SAURI-DUCH; MARBOT, 2006; RIBEIRO et al., 2008).

Este alcaloide tem sido utilizado na composição de medicamentos para uma diversidade de condições. Além disso, estudos relataram também efeitos anti-carcinogênicos. Dentro desse contexto, o gênero ainda atua na liberação de

endorfinas, liberando catecolaminas que agem na diminuição do apetite e consequente menor ingestão de alimentos calóricos. O uso da capsaicina também é observado na indústria armamentista na fabricação de sprays de pimentas que causam temporária incapacitação, produzindo irritação sensorial onde a capsaicina é o composto responsável por causar a irritação nos olhos, nariz e trato respiratório (RIBEIRO et al., 2008; VIEIRA et al., 2015a).

As pimentas são, também, fontes de vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina, B-6 e ácido fólico) e A, e ainda de fibras, (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2010; RIBEIRO et al., 2008).

2.2. Biocarvão

Uma alternativa para utilização de biomassas é a sua conversão termoquímica, que vem se consolidando como uma tecnologia completamente viável para o reaproveitamento integral de biomassas, pois, uma grande variedade de biomassa pode ser utilizada na produção de biocarvão (DEMIRBAS, 2004; IOANNIDOU et al., 2009).

O biocarvão é o resultado sólido da conversão térmica, um material carbonáceo, poroso e rico em carbono fixo. Sua produção ocorre em ambiente fechado, em ausência total ou parcial de oxigênio.

A quantidade e qualidade do biocarvão gerado estão diretamente relacionadas com a razão de aquecimento utilizada, no entanto, outras variáveis interferem no processo, como o tipo de biomassa e sua composição, o tamanho da partícula, tempo de pirólise e a temperatura final do processo (LEHMANN, 2007; LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006)

De todas essas variáveis, a mais significativa é a temperatura de pirólise, pois, à medida que se aumenta a temperatura, maior será a degradação da biomassa e seus componentes, aumentando a fração de gases produzida e reduzindo a formação do biocarvão. Ao se considerar temperaturas mais baixas, o rendimento da fração sólida gerada é maior, porém a qualidade do carvão obtido pode não estar de acordo com o resultado esperado (SHEN et al., 2015).

2.2.1. Pirólise

A pirólise é o processo mais utilizado para a produção de biocarvão (MURILLO et al., 2006; VAMVUKA, 2011). É caracterizada pelo processo de degradação térmica da biomassa em ausência total ou parcial de oxigênio (BHAVANAM; SASTRY, 2015; CEYLAN; KAZAN, 2015; GUAN et al., 2015) liberando vapor d'água, líquidos orgânicos, gases não condensáveis, ficando, como resíduo, o biocarvão (ANTAL, 1995; ME et al., 2006).

Diante disso, nota-se que esse processo é responsável por um fenômeno complexo, envolvendo inúmeros processos físico-químicos que ocorrem por meio de reações paralelas e até mesmo competitivas (RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996a).

A pirólise pode ser realizada de três formas, por torrefação, pirólise lenta e rápida. No processo de torrefação, a biomassa é aquecida entre 230 a 300 °C na ausência de oxigênio. A pirólise rápida ocorre em elevada razão de aquecimento e baixo tempo de residência no reator e as temperaturas utilizadas neste processo variam entre 550 °C e 650 °C. A pirólise lenta é realizada em baixas razão de aquecimento e maior tempo de residência. Sendo assim, a pirólise lenta visa a produção de biocarvão, enquanto a pirólise rápida visa a produção de bio-óleo (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2012; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). Diante dessa variação existente no processo de pirólise, é necessário compreender como o processo pode ocorrer em determinadas biomassas de acordo com o objetivo a ser alcançado.

3. Materiais e Métodos

2.1. Resíduo de *Capsicum*

Os exemplares do gênero *Capsicum* utilizados nesse trabalho foram obtidos na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo – Ceagesp Sorocaba. Os frutos seriam descartados por estarem impróprios para o consumo ou pelo fato de já terem sido processadas para a fabricação de condimentos.

2.2. Preparação da Amostra

Os exemplares foram levados ao laboratório, lavados em água corrente e secos em temperatura ambiente por 24 horas, seguido por secagem em estufa Solab, modelo SL-100/42 a 105°C até peso constante (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010). Após secagem, as amostras foram trituradas num moinho Wiley, MA048 – Marconi e passadas em peneiras Solotest, NBR # 200 (74 µm), com o intuito de diminuir o tamanho das partículas e aumentar a superfície de contato, tornando a amostra mais homogênea.

2.3. Produção do Biocarvão

Em uma balança eletrônica analítica Quimis - 0500B210C - foram pesadas 0,6 g da biomassa seca. As amostras foram dispostas em cadinhos de porcelana com tampa parcialmente aberta para saída dos materiais mais voláteis e levadas ao forno Mufla Quimis - Q318S21. As temperaturas de pirólise foram de 250 °C, 350 °C e 450 °C, numa razão de aquecimento de 10°C/min. Após o processo de pirólise os biocarvões foram resfriados em dessecador e acondicionados em recipientes previamente higienizados e fechados.

2.4. Porcentagem de perda de massa

Após o processo de pirólise, foi determinada a perda de massa das amostras de biocarvões em relação à biomassa seca. Após retirar as amostras do forno mufla, estas permaneceram em um dessecador até atingir o equilíbrio com a temperatura para que fossem pesadas novamente.

2.5. Análise Imediata

A análise imediata foi determinada com base na norma ASTM D 1762–84 (American Society for Testing and Materials, 2013). Amostras da biomassa foram submetidas às determinações dos teores de materiais voláteis e de cinzas, sendo os teores de carbono fixo determinados pela diferença entre eles.

2.5.1. Teor de Umidade

A umidade foi definida como o teor de água presente na amostra e foi determinada colocando a amostra em estufa por tempo suficiente para evaporar totalmente a água presente. O teor de umidade presente na amostra foi aferido por meio de medidas realizadas antes e depois do processo de secagem das amostras. A diferença da massa entre duas pesagens consecutivas deve ser menor do que 1% da massa do material para que seja considerada ausência de umidade na amostra. Ao se observar esse comportamento, considera-se que o material atingiu massa constante (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010).

O recipiente utilizado para medir a massa era inerte, não apresentando tendência a absorver umidade e resistente a temperaturas acima de 100°C. A princípio, a massa do recipiente foi medida em uma balança analítica e posteriormente, a massa da biomassa também foi medida. Após o procedimento de pesagem inicial, a amostra (recipiente + substrato) foi colocada em estufa para secagem por pelo menos três horas a 105°C ±2°C. Após esse procedimento, a amostra retirada da estufa, foi resfriada em dessecador e pesada para obtenção da massa seca.

Com o intuito de aumentar a precisão e confiabilidade do processo, a amostra foi novamente colocada em estufa por mais trinta minutos e ao final desse período, resfriada e pesada novamente até obtenção de uma massa constante (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010).

Através da obtenção dos valores, em gramas, da massa do recipiente, da massa da biomassa úmida e da massa da amostra seca, é possível calcular a massa da biomassa seca e do teor de umidade (TU%), em porcentagem, de acordo com a Equação 1 adaptada (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010):

$$\left(\frac{M_0 - M_1}{M_2} \right) * 100 = TU\% \quad (1)$$

Sendo: TU é o teor de umidade (%); M_0 é a massa inicial do recipiente + amostra úmida (g); M_1 é a massa final do recipiente + amostra seca (g) e M_2 é a massa da amostra úmida (g).

2.5.2. Teor de Cinzas

A análise do teor de cinzas da biomassa foi realizada utilizando a combustão da amostra em forno mufla baseada na norma ASTM D 1102 – 84 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013b).

Foram consideradas para análise em torno de 1,5 a 2,0g da biomassa seca, colocada em cadinhos previamente calcinados a 600°C por trinta minutos e resfriados em dessecador. A amostra (cadinho + biomassa) foi colocada no forno mufla em temperatura ambiente e uma rampa de aquecimento de aproximadamente 9,6°C/min a fim de se atingir 600°C em sessenta minutos. A amostra permaneceu nessa temperatura por três horas.

Após esse período, o teor de cinzas presentes na biomassa foi calculado em porcentagem (TC%) através da obtenção dos valores, em gramas, da massa do cadinho (MC), da massa da biomassa (MB) e da massa da amostra calcinada (MAC) conforme a Equação 2 adaptada a seguir (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010).

$$\frac{(MAC - MC) * 100\%}{MB} = TC100\% \quad (2)$$

2.5.3. Teor de Voláteis

O teor de voláteis foi calculado por meio da quantificação da fração da biomassa seca que volatiliza durante o seu aquecimento em forno mufla, em atmosfera inerte baseado na norma ASTM D 3175 – 07 (American Society for Testing and Materials, 2011).

A amostra permaneceu em forno mufla durante 7 minutos na temperatura de aproximadamente 850°C. Após a remoção dos voláteis, restaram da biomassa, somente o carbono fixo e cinzas. O teor de voláteis (TV%) foi medido através dos valores, em gramas, da massa da biomassa antes de ir ao forno mufla (MBAM) e da massa da biomassa após ir ao forno mufla (MBDM), de acordo com a Equação 3 adaptada (RENDEIRO et al., 2008).

$$\frac{(MBAM - MBDM) * 100\%}{MBAM} = TV\% \quad (3)$$

2.5.4. Teor de Carbono Fixo

Através dos valores dos teores de umidade, de voláteis (TV%) e de cinzas (TC%), é possível determinar o teor de carbono fixo (TCF%) de acordo com a Equação 4 adaptada (RENDEIRO et al., 2008).

$$100 - (TV\% + TC\%) = TCF\% \quad (4)$$

2.6. Rendimento Gravimétrico e Fator de Rendimento Gravimétrico

O rendimento gravimétrico foi determinado para a biomassa submetida ao processo de pirólise em forno mufla, sob pressão atmosférica e ausência parcial de oxigênio. A pirólise, realizada em cadinhos de porcelana, foi mantida até os picos de temperatura de 250, 350 e 450 °C, de forma a obter três tipos de biocarvões. O rendimento gravimétrico desses biocarvões foi determinado através da Equação 5 (RÓZ et al., 2015):

$$RG = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Onde RG é o rendimento gravimétrico do biocarvão (%); m_f é a massa final da amostra após a pirólise (g); m_i é a massa inicial da amostra (g).

O fator de rendimento gravimétrico foi determinado para os biocarvões de acordo com a Equação 6 (RÓZ et al., 2015):

$$FRG = \frac{RG.CF}{1000} \quad (6)$$

Onde FRG é o fator de rendimento gravimétrico; RG é o rendimento gravimétrico (%); CF é o teor de carbono fixo (%).

2.7. Poder Calorífico Superior e Inferior

Poder calorífico é a quantidade de calor liberada durante o processo de combustão completa de uma unidade de massa ou volume de um combustível (BIZZO et al., 2014).

Nesse estudo, considerou o valor do poder calorífico superior (PCS), o qual foi determinado para as amostras da biomassa e dos biocarvões através de uma bomba calorimétrica (IKA C-200) utilizando-se aproximadamente 0,5 g de amostra por 10 minutos com 99.5 % de oxigênio puro. O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado de acordo com a Equação 7 (CALEGARI et al., 2006).

$$PCI = PCS - Ec \quad (7)$$

Onde PCI o poder calorífico inferior (J/g); PCS o poder calorífico superior (J/g); Ec é a energia consumida para evaporar a água (kcal/kg_{água}).

A energia consumida para evaporar a água de evaporação foi calculada de acordo com a Equação 8:

$$Ec = Ev (9 * (teor de H\%)/100) \quad (8)$$

Onde Ev é a energia de evaporação da água, estabelecida em 560 kcal/kg_{água}.

2.8. Estimativa de formação de Biocarvão

Inicialmente foi feita análise térmica de biomassa seca em atmosfera oxidante e inerte. Foi utilizado 1,5 mg da biomassa em uma razão de aquecimento de

10°C/min com temperatura inicial de 25 °C até 1000°C e fluxo de 120 mL/min de gás.

Para estimar a formação de biocarvão, foi considerado que, à medida que a temperatura (T) foi elevada, a biomassa em atmosfera oxidante perdeu parte de sua água residual e outros produtos provenientes da decomposição de materiais inorgânicos. Dessa forma, notou-se a completa degradação e queima dos materiais orgânicos, permanecendo apenas cinzas compostas por óxidos inorgânicos.

Considerando a análise em atmosfera inerte, com o aumento da temperatura (T), obteve-se o mesmo comportamento térmico apresentado anteriormente, porém, a parte orgânica foi pirolisada formando material carbonáceo residual de sua decomposição térmica, ou seja, resulta em biocarvão. Sendo assim, o biocarvão formado numa determinada temperatura (T) foi estimado pela diferença entre as massas residuais da amostra em atmosfera inerte e oxidante na temperatura T.

Sendo possível então, conhecer a quantidade de biocarvão formado em função da temperatura durante o processo de pirólise, obtendo-se então a temperatura de sua máxima formação.

3. Resultados e Discussão

3.1. Porcentagem de Perda de Massa

Após o processo de pirólise, foi determinada a porcentagem de perda de massa de cada carvão em relação à biomassa seca. Após a retirada das amostras do forno mufla, estas foram mantidas em dessecadores até ficar em equilíbrio com a temperatura ambiente. Logo em seguida, essas amostras foram pesadas e obteve-se a porcentagem de perda de massa dos biocarvões de 250°C, 350°C e 450°C, respectivamente, 45,97%, 63,28% e 75,36%. O teor de Carbono fixo do biocarvão foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura final de pirólise. O mesmo aconteceu com o teor de cinzas, pois, considerando a mesma biomassa, quanto maior foi a temperatura de pirólise, maior foi o teor de cinzas produzido. Sendo assim, o rendimento da produção de biocarvão tendeu a ser inversamente proporcional à temperatura de pirólise.

3.2. Análise Imediata

A análise imediata permitiu conhecer as melhores propriedades químicas exigidas na produção de um biocarvão de qualidade. Os elevados teores de carbono fixo, menores teores voláteis e cinzas mostram uma biomassa lignocelulósica. Cada faixa de temperatura gerou um produto diferente, sendo a temperatura final totalmente influente em relação à qualidade biocarvão produzido.

Para a determinação do teor de umidade (TU) foi considerada a biomassa *in natura* e para a determinação dos teores de voláteis (TV), cinzas (TC) e carbono fixo (TCF) foram utilizadas amostras secas da biomassa e de seus biocarvões.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a análise imediata realizada para a biomassa seca e seus respectivos biocarvões.

Tabela 1 - Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da biomassa seca e seus biocarvões

	Teor de Umidade (%)	Teor de Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Carbono Fixo (%)
BS	34,6 ± 0,4	63,6 ± 0,8	9,65 ± 0,9	26,7 ± 0,8
BC250		57,4 ± 0,7	12,8 ± 0,6	29,8 ± 0,5
BC350		48,8 ± 0,5	17,1 ± 0,5	34,1 ± 0,7
BC450		44,6 ± 0,9	21,9 ± 0,8	33,5 ± 0,7

Fonte: Autoria própria. *Dados expressos em base úmida. Os resultados apresentados referem-se à média (%) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95%.

O processo de pirólise é o principal responsável pela formação dos componentes voláteis, cinzas e carbono fixo. Isso ocorre devido ao fato das grandes e complexas moléculas de hidrocarbonetos se decomporem em moléculas simples e menores, estando na forma de gases e líquidos (voláteis), cinzas e biocarvão (carbono fixo).

3.2.1. Teor de Umidade

A compreensão do efeito do teor de umidade sobre a conversão termoquímica da biomassa possibilita o aumento do rendimento da mesma. Em

geral, o teor de umidade determinado para a biomassa mostrou-se semelhante ao relatado em outros trabalhos disponíveis na literatura, onde a análise foi expressa em relação à matéria úmida (BROWNELL; YU; SADDLER, 1986; EWANICK; BURA, 2011).

O teor de umidade para *Capsicum* foi de 34,62 %. Este valor está próximo do que se espera para uma biomassa proveniente de produção agrícola, que gira em torno de 15–30% (RENDEIRO et al., 2008). Um elevado teor de umidade da biomassa interfere diretamente no rendimento quantitativo do seu processo de conversão, sendo necessária muita energia para iniciar esse processo (RENDEIRO et al., 2008). No caso dessa biomassa o teor de umidade encontrado dificulta o processo de formação de biocarvão. Isso ocorre, pois, com uma menor quantidade de água presente na biomassa, mais energia permanece disponível para as reações endotérmicas responsáveis pela produção biocarvão.

3.2.2. Teor de Cinzas

A biomassa apresentou um teor de cinza menor em relação aos biocarvões. Com o aumento da temperatura de pirólise, o teor de cinza também aumentou. Isso se deve ao fato que o acréscimo da temperatura provoca uma maior devolatilização da biomassa, restando praticamente a porção mineral presente na amostra.

Em se tratando ainda dos elevados teores de cinzas encontrados para os biocarvões, é possível supor que no processo de pirólise em elevadas temperaturas ocorreu a eliminação parcial do carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes na amostra, restando apenas uma porção de minerais como, por exemplo, sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco e outros.

3.2.3. Teor de Voláteis

O teor de voláteis foi influenciado pela temperatura de pirólise, razão de aquecimento e composição química da biomassa. Os teores de voláteis para a biomassa seca e seus biocarvões variaram entre 34 – 57 % e foram inversamente proporcionais ao aumento da temperatura de pirólise. Estes valores elevados podem ser explicados pela degradação térmica incompleta da biomassa, sendo esta

hipótese reforçada pelos baixos valores de carbono fixo observado. Com o aumento do teor de voláteis houve um decréscimo do teor de carbono fixo, o que era esperado, uma vez que isso ocorreu à medida que se aumentava a temperatura de carbonização, tendo assim a maior degradação da biomassa fazendo com que o teor de voláteis fosse alto.

3.2.4. Teor de Carbono Fixo

O aumento do teor do carbono fixo em relação ao aumento da temperatura de pirólise ocorre porque, durante o processo, além dos compostos voláteis e condensáveis, há também os que não condensáveis e acabam sendo liberados nesse processo, tais como o monóxido e o dióxido de carbono. Logo no início da pirólise, o oxigênio e hidrogênio são liberados em forma de água e hidrocarbonetos.

Ainda se tratando de elevados teores de carbono fixo, sabe-se que em baixas temperaturas (~250 °C) apenas a hemicelulose é degradada, enquanto a lignina tem a sua degradação facilitada apenas em temperatura mais elevadas (aproximadamente 400 °C). Isso se deve à presença de compostos aromáticos e à complexidade estrutural da lignina, fazendo com que seja evidente a maior presença de teor de carbono em menores temperaturas.

3.3. Rendimento Gravimétrico e Fator de Rendimento Gravimétrico

O rendimento gravimétrico durante a produção de carvão pode ser maximizada por um elevado poder calorífico.

É possível observar que o rendimento de biocarvão durante a sua produção foi inversamente proporcional à temperatura considerada no processo de pirólise. Esse comportamento é devido ao fato da transformação termoquímica gradativa da biomassa. O mesmo comportamento foi observado em relação ao fator de rendimento gravimétrico.

Os BC250 e BC350 apresentaram valores próximos. Sendo dessa forma, possível considerar o FRG como um indicativo de intervalo de temperatura de pirólise ideal.

Os resultados obtidos para as análises de rendimento gravimétrico (RG) e fator de rendimento gravimétrico (FRG) dos biocarvões após o processo de pirólise em diferentes temperaturas podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Rendimento gravimétrico e fator de rendimento gravimétrico dos biocarvões de *Capsicum*

	RG	FRG
BC250	58,8 ± 1,8	1,75
BC350	43,1 ± 1,3	1,47
BC450	28,7 ± 0,9	0,96

Fonte: Autoria própria. Os resultados apresentados referem-se à média (%) ± intervalo de confiança. Coeficiente de confiança de 95%.

Pode-se dizer que a complexidade da biomassa durante a conversão termoquímica está diretamente relacionada com o rendimento do biocarvão. A biomassa é composta por inúmeros elementos que apresentam comportamentos diferenciados, que podem variar de acordo com o aumento da temperatura. Esses fenômenos comportamentais estão relacionados aos três principais componentes da biomassa vegetal: hemicelulose, celulose e lignina.

A hemicelulose, é caracterizada como o componente menos estável na biomassa devido sua natureza amorfa, possui um rendimento gravimétrico em torno de 10% a uma temperatura aproximada de 300°C (YANG et al., 2006). No intervalo entre 300°C e 600°C, há a predominância da decomposição da celulose, sendo possível observar seu rendimento gravimétrico em torno de aproximadamente 5%. A estrutura complexa confere à lignina uma capacidade de resistência maior à temperatura. Sua conversão termoquímica ocorre em um amplo intervalo, entre 150 °C a 900 °C, porém, seu rendimento gravimétrico a 550°C chega em torno de 50% (CHEN et al., 2015; HEYDARI; RAHMAN; GUPTA, 2015; MUNIR et al., 2009; SADDAWI et al., 2010).

3.4. Poder Calorífico

Os valores de poder calorífico aumentaram à medida que a temperatura de pirólise também aumentou. Esses valores de poder calorífico estão de acordo com o

esperado quando comparado aos teores de carbono fixo e rendimento gravimétrico que aumentaram e diminuíram com o aumento da temperatura e poder calorífico.

O menor valor de poder calorífico superior encontrado para a biomassa seca em relação aos biocarvões pode ser explicado pelo fato de que a energia contida nas ligações C-O e C-H são menores em relação às ligações C-C. Isso pode ser explicado pelo fato de que a biomassa tende a apresentar menor quantidade de carbono e maiores quantidades de oxigênio e hidrogênio.

O poder calorífico inferior está relacionado com o teor de voláteis e cinzas. Sendo assim, a determinação do poder calorífico dessa biomassa ajudou a entender que o aumento do tempo de residência indiscriminadamente, visando a melhora das características do biocarvão, pode não oferecer resultados tão favoráveis.

As diferenças observadas entre os valores de PCS e PCI referem-se à energia relacionada à condensação da água formada durante o processo de combustão. Somente combustíveis que não possuem hidrogênio em sua composição, apresentam PCS e PCI iguais, pois, não ocorre a formação de água e consequentemente não há energia gasta na sua vaporização.

Além disso, os biocarvões apresentaram valores superiores de PCS e PCI em relação à BS, provavelmente, devido às diferenças em suas composições e estruturas. O PCS tendeu a ser maior do que PCI, pois aproveitou a entalpia de condensação da água.

Na Tabela 3 é possível observar os valores de PCI e PCS obtidos para o SCS e RCS secos e seus respectivos biocarvões.

Tabela 3 - Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) da BS e BC

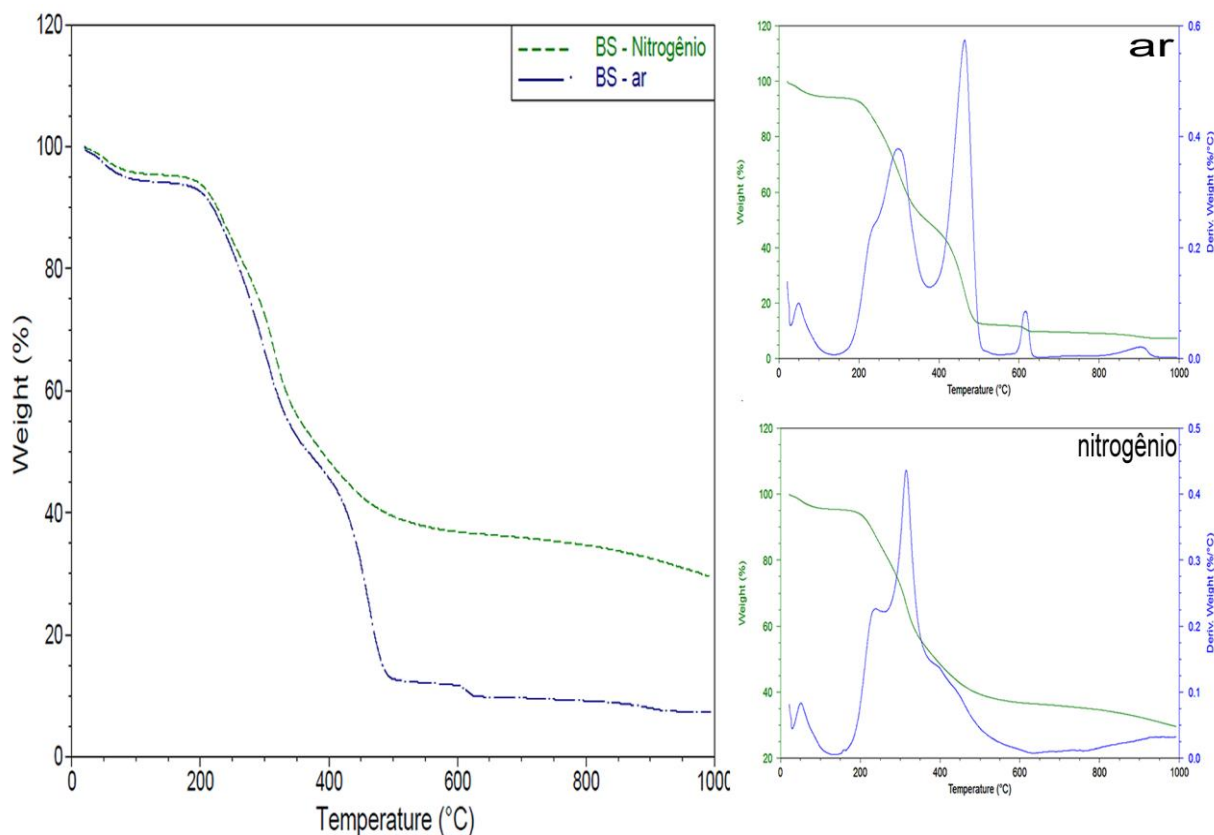
	PCS (J/g)	PCI (J/g)
BS	11522,4	11520,9
BC250	13207,9	12258,1
BC350	17675,1	16789,4
BC450	17980,4	17326,4

Fonte: Autoria própria.

3.5. Estimativa de formação de biocarvão

A partir de curvas termogravimétricas pode ser visto que a massa residual da amostra a 1000 °C em atmosfera oxidante e inerte tendeu a se afastar. Notou-se também que a degradação térmica ocorreu mais rapidamente em ar. As massas residuais em ar e nitrogênio no intervalo de temperaturas de 250 °C a 600 °C foram obtidas a partir de suas respectivas curvas termogravimétricas. Essa faixa de temperatura foi utilizada considerando que até 150°C ocorre perda de água da amostra e após 600 °C a amostra sofreu degradação formando carbonatos e óxidos. A Figura 2 mostra a estimativa de formação de biocarvão usando as curvas termogravimétricas da biomassa seca em atmosferas inerte e oxidativas, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Figura 2 - Estimativa da formação e decomposição de biocarvão usando curvas TG em razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera inerte e oxidante.



Fonte: Autoria própria.

Nesse estudo notou-se que até 250 °C a perda de massa pelo processo de pirólise e queima apresentou o mesmo comportamento, havendo, portanto, a formação de biocarvão logo após a perda da umidade. A formação de biocarvão teve início aproximadamente em 150°C, com 3,94 % de biocarvão formado.

Entre 350°C e 500°C houve formação de biocarvão. Nesse intervalo a formação de biocarvão variou entre 10,45 e 17,94%, sendo em 450°C a maior porcentagem de biocarvão formado.

Em temperaturas acima de 450°C foi possível observar o aparecimento de cinzas. Sendo essas, possíveis responsáveis pela diminuição da porcentagem de formação do biocarvão, atingindo os valores de 8,87% e 8,49% em 550 °C e 600°C, respectivamente.

A Tabela 4 apresenta os valores estimados de formação de biocarvão na pimenta vermelha seca.

Tabela 4 - Estimativa de BC pela diferença de massa residual da BS em atmosfera oxidante e inerte

Temperatura	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
Massa residual (%) em nitrogênio	92,4	90,1	88,9	72,6	63,7	54,3	49,7	36,9	28,9	27,1
Massa residual (%) em ar	88,4	85,3	84,1	67,1	52,5	45,5	31,7	26,4	20,0	18,6
Biocarvão %	3,9	4,7	4,8	5,5	11,2	8,7	17,9	10,4	8,8	8,4

Fonte: Autoria própria.

4. Conclusão

O uso da biomassa se mostrou de acordo com outros estudos encontrados na literatura. O resíduo de *Capsicum* se mostrou eficiente no processo de conversão térmica, possibilitando a obtenção de biocarvão em temperaturas entre 350 e 450°C.

A pirólise em temperatura menor que 350°C não permitia a conversão total da biomassa em biocarvão. Sendo assim, para a maior efetividade do processo, a escolha de temperatura de pirólise é de extrema importância.

A temperatura de pirolise também influenciou diretamente o teor de matéria orgânica e cinzas.

A qualidade do biocarvão se deve aos elevados valores de rendimento e fator de rendimento gravimétrico, teores voláteis, carbono fixo e menores teores de cinzas.

Sendo assim, o uso alternativo da *Capsicum* como biomassa pode ser fundamental na diminuição de resíduos despejados no meio ambiente.

Capítulo II: Caracterização da Biomassa e Biocarvão

RESUMO

Os resíduos orgânicos são gerados em abundância e nos últimos anos a conversão destes resíduos, também chamados de biomassa, em biocarvão, tem sido proposta principalmente como uma alternativa viável para mitigar a degradação ambiental. A obtenção do biocarvão é por meio de tratamento térmico da biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio. A biomassa é conhecida por sua complexidade estrutural, que está diretamente relacionada com a eficiência do processo de conversão. Sendo assim, para o uso adequado e mais rentável da biomassa é extremamente importante a sua caracterização. Os métodos utilizados para caracterizar a biomassa e os biocarvões incluíram Análise Térmica e Elementar, DRX, FTIR, MEV e EDS. As análises permitiram a identificação da composição elementar e estrutural da biomassa e biocarvões. A análise mostrou que o processo de conversão térmica da biomassa ocorre principalmente no intervalo de temperatura de 150 e 500 °C. A análise elementar mostrou que o elemento majoritário foi o carbono e sua concentração variou entre 47 e 62%. Os difratogramas mostraram menores índices de cristalinidade amostral, representando a natureza amorfa da biomassa. A amostra apresentou uma sobreposição entre as bandas de absorção, dificultando a identificação dos espectros infravermelhos. No entanto, as bandas mais proeminentes variaram na mesma posição e puderam ser identificadas. A microscopia de varredura mostrou as diferenças estruturais entre a biomassa seca e os biocarvões e o EDS identificou elementos como Nitrogênio, Potássio, Silício, Magnésio, Fósforo, Enxofre, Alumínio, Cálcio e Sódio. A caracterização da amostra foi fundamental para a definição do processo de conversão térmica da biomassa.

Palavras-chave: Análise Térmica. Análise Elementar. DRX. FTIR. MEV. EDS.

Chapter II: Biomass and Biochar Characterization

ABSTRACT

Organic waste is generated in abundance and in recent years the conversion of this waste, also called biomass, into biochar has been proposed primarily as a viable alternative to mitigate environmental degradation. Biochar is obtained by biomass thermal treatment, in total or partial absence of oxygen. Biomass is known for its structural complexity, which is directly related to conversion process efficiency. Thus, searching for a proper and profitable use of biomass, its characterization is extremely important. The methods used to characterize biomass and biochar included Thermal and Elemental Analysis, XRD, FTIR, SEM and EDS. Analyzes allowed the identification of the elemental and structural composition of the biomass and biochar. Thermal conversion process of the biomass occurs mainly in the temperature range of 150 and 500 °C. Elemental analysis showed that the major element was carbon and its concentration varied between 47 and 62%. Diffractograms showed lower crystallinity, representing amorphous characteristics of biomass. An overlap between the absorption bands was observed, difficulting infrared spectra identification. SEM showed structural differences between biomass and biochar and EDS identified elements such as Potassium, Silicon, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, Aluminum, Calcium and Sodium. The characterization of the sample was fundamental for the definition of the biomass thermal conversion process.

Keywords: Thermal Analysis. Elemental Analysis. XRD. FTIR. SEM. EDS.

1. Introdução

A biomassa tem sido considerada como uma promissora fonte de energia renovável. O reaproveitamento desse resíduo é realizado principalmente por meio da conversão termoquímica (RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1995; VUTHALURU, 2004).

Com a importância que vem sendo dada ao uso de biomassas, é de extrema importância uma caracterização detalhada da mesma, avaliando seu uso e buscando informações úteis para melhor compreender suas propriedades relevantes (LORA; ANDRADE; ARADAS, 2004; SHABANI; AKHTARI; SOWLATI, 2013). Isso deve ao fato de que essas diferentes matérias-primas diferem tanto em suas composições elementares como no conteúdo de celulose, lignina, hemicelulose, ceras, entre outros (BREWER et al., 2011).

As características físicas e químicas da biomassa têm uma influência direta na sua utilização como fonte de energia (BIZZO et al., 2014) e essa variação influencia diretamente na estrutura química e física do biocarvão.

A biomassa é uma mistura complexa de celulose, hemicelulose e lignina, que compõem as paredes celulares vasculares dos vegetais. Extrativos e cinzas completam a estrutura típica das biomassas (REIN, 2007).

Por isso, uma grande quantidade de técnicas analíticas vem sendo utilizadas no processo de caracterização dessa biomassa e biocarvões. O intuito dessas técnicas é de permitir o conhecimento e uma melhor compreensão da amostra e seu comportamento durante a conversão térmica (ALHUMAIDAN et al., 2015).

Neste contexto, as propriedades da biomassa e as condições de pirólise, tais como temperatura e tempo de residência, são os principais fatores interferentes nas características físico-químicas (MIMMO et al., 2014).

Essas alterações ocorrem através de uma série de reações complexas que podem ser divididas em fases de acordo com a temperatura de degradação da biomassa (YANG et al., 2006).

Sendo assim, a caracterização da biomassa é fundamental para a determinação dos processos seguintes.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Análise Térmica

A compreensão da decomposição e degradação térmica da biomassa é fundamental para a concepção eficiente de processos termoquímicos (DAMARTZIS et al., 2011). A análise térmica é uma das técnicas mais eficazes no estudo da biomassa durante sua conversão termoquímica e tem sido amplamente utilizada em diferentes razões de aquecimento, atmosferas e temperaturas (KUMAR et al., 2008; SADDAWI et al., 2010).

Os gases mais comumente considerados na análise térmica são o oxigênio e nitrogênio. As análises feitas em atmosfera inerte de nitrogênio permitem estudar processos térmicos de pirólise de orgânicos e etapas de decomposição de produtos inorgânicos (VIANA et al., 2011). As análises em atmosfera oxidante simulam processos de queima, em que, à medida que gases combustíveis são liberados em etapas iniciais de pirólise e/ou volatilização, os mesmos sofrem combustão, acelerando o processo de decomposição dos outros produtos orgânicos e inorgânicos presentes (MUNIR et al., 2009).

A análise fornece as curvas termogravimétricas (TG), diferencial termogravimétrica (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC) (DWECK et al., 2009).

As curvas TG fornecem a perda de massa da amostra em função da temperatura à medida que a mesma é aquecida a uma taxa de aquecimento conhecida. As curvas DTG possibilitam verificar a taxa em que essa massa é perdida à medida que aumenta a temperatura. As curvas TG e DTG auxiliam principalmente na identificação do número de etapas que ocorrem nas reações pelo número de picos DTG observados (TAHMASEBI et al., 2013).

Sendo assim, a análise térmica possibilita a identificação e quantificação das etapas de desidratação, pirólise e/ou queima de produtos orgânicos e/ou inorgânicos. Portanto, a análise auxilia na determinação das operacionais ideias de processamento do resíduo e conversão da biomassa.

2.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para caracterização da cristalinidade das amostras carbonosas se baseando na intensidade e posição do pico (ALHUMAIDAN et al., 2015; KLUG; ALEXANDER, 1956; MACHADO et al., 2011; TANAKA et al., 2004; YEN; ERDMAN; POLLACK, 1961; ZHANG et al., 2015).

2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada desde 1940 e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação na região do infravermelho (DE SOUZA; POPPI, 2012; MUELLER et al., 2013; TANAKA, 2011; TANAKA et al., 2004). A técnica é rápida e requer o mínimo de preparo de amostras. Possibilita a análise qualitativa de compostos orgânicos, pois, cada grupo apresenta modo de vibração característico, aparecendo em diferentes bandas do espectro, em frequências específicas. Essas frequências podem ser influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (DE SOUZA; POPPI, 2012; ROHMAN; MAN, 2010; YANG; IRUDAYARAJ; PARADKAR, 2005).

2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada na observação e caracterização de superfícies de biomassas e biocarvões (DROUIN et al., 2007; SRIVASTAVA; THAKUR, 2006; VELÁSQUEZ et al., 2005). A técnica se torna vantajosa devido à elevada capacidade de foco do equipamento, bem como pela possibilidade de combinar a análise com uma visão macroestrutural da amostra vegetal (LIU; YU; HUANG, 2005).

Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X é uma técnica analítica usada para análises elementares e caracterização química da biomassa e

biocarvões. A técnica baseia-se na captura das interações entre a radiação eletromagnética e amostra (GOLDSTEIN et al., 1992; SRIVASTAVA; THAKUR, 2006).

O MEV acoplado ao EDS possibilita a determinação da composição qualitativa da amostra a partir da sua emissão característica de raios-X (SRIVASTAVA; THAKUR, 2006). Essa técnica tem sido cada vez mais usada para identificar elementos presentes em biomassas e biocarvões (FIGUEIRA; VOLESKY; MATHIEU, 1999; SIEGEL; GALUN; SIEGEL, 1990; SRIVASTAVA; THAKUR, 2006).

3. Materiais e Métodos

3.1. Análise Termogravimétrica

A biomassa e os biocarvões foram caracterizados em termos termogravimétricos (TG) e diferencial termogravimétrico (DTG) num equipamento de TGA-DSC simultâneo, TA Instruments, modelo SDT Q600, com razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando ar e nitrogênio como gás de arraste com uma vazão de $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para cada análise, 1,5 mg de amostra foram depositados em cadinhos de alumina. O software TA Instruments forneceu as curvas de TG e DTG.

3.2. Análise Elementar-CHN

A análise elementar é uma técnica utilizada para a determinação dos constituintes químicos presentes em uma biomassa e, geralmente, é expressa em percentual de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S).

A técnica consistiu basicamente na combustão completa das amostras numa temperatura de $900\text{ a }1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a massa do material orgânico conhecida e na presença de excesso de oxigênio produzindo CO_2 , H_2O , NO_x e SO_x .

A formação desses gases ocorre de forma rápida e em seguida eles são homogeneizados em uma câmara de mistura. Após o processo de homogeneização, os gases são despressurizados e carregados por um gás inerte e de alta pureza (Hélio ou Argônio) através de uma coluna de separação onde são separados e em

seguida analisados através de um detector de condutividade térmica. Essa análise foi realizada em um analisador elementar da Marca PerkinElmer, Modelo 2400 Series II.

A determinação desses constituintes tem como base o método de Pregl-Dumas, o qual se baseia na combustão completa da biomassa, reduzindo-a a um grupo de gases que são detectados em um detector de condutividade térmica.

Utilizando esse método não é possível a determinação de oxigênio, sendo necessário um cálculo de determinação por diferença.

Nesse trabalho, o oxigênio foi considerado como a soma dos conteúdos de oxigênio e outros elementos (incluindo S, N, Cl,) na matéria orgânica, ou seja, a partir de uma correlação empírica de acordo com a Equação 9 (SHENG; AZEVEDO, 2005; YIN, 2011):

$$\text{Oxigênio} = 100 - \text{Carbono} - \text{Hidrogênio} - \text{Cinzas} \quad (9)$$

3.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas usando Difratorômetro de Raios-X PANalytical, modelo X'Pert PRO. As amostras foram prensadas no porta amostra metálico para a análise, sob as condições de radiação de $k\text{-}\alpha$ de cobre (0,1541874 nm), com ângulo θ to 2θ , energia 40kV 30mA e alcance de 3s, de 3°C até 65°C e fenda divergente fixa de $1/2^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ por 1 segundo de fonte de radiação. A identificação das fases foi obtida por comparação dos difratogramas das amostras com a base de dados de PDF2 ICDD- Centro Internacional de Dados de Difração 2003 and PAN-ICSD-Base de Dados Estrutura Cristal Inorgânica PANalytical 2007 and "X'Pert HighScore Plus", "2.2a (2.2.1)", 2006.

3.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em equipamento JASCO FT/IR-410 que permitiu a análise em superfícies não totalmente planas. A faixa de coleta do espectro foi de 4000 a 400 cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução espectral e 128 varreduras para cada

amostra. O acessório de refletância difusa foi utilizado, pois, se adequa mais às análises de pós e particulados.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)

As análises foram realizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva modelo JEOL JSM-6010LA Analytical. Amostras sem cobertura metálicas foram colocadas sobre uma fita de cobre e observada sob uma diferença de potencial que variou na faixa de 1kV a 10kV e aumentos de 250x, 500x, 1000x e 2000x. O sistema EDS utilizado foi o In Touch Scope, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, Modelo JSM-47 6010LA. O sistema EDS realizou a análise qualitativa de elementos químicos presentes em regiões selecionadas das amostras e a varredura foi de cerca de 1 min por ponto amostral escolhido.

4. Resultados

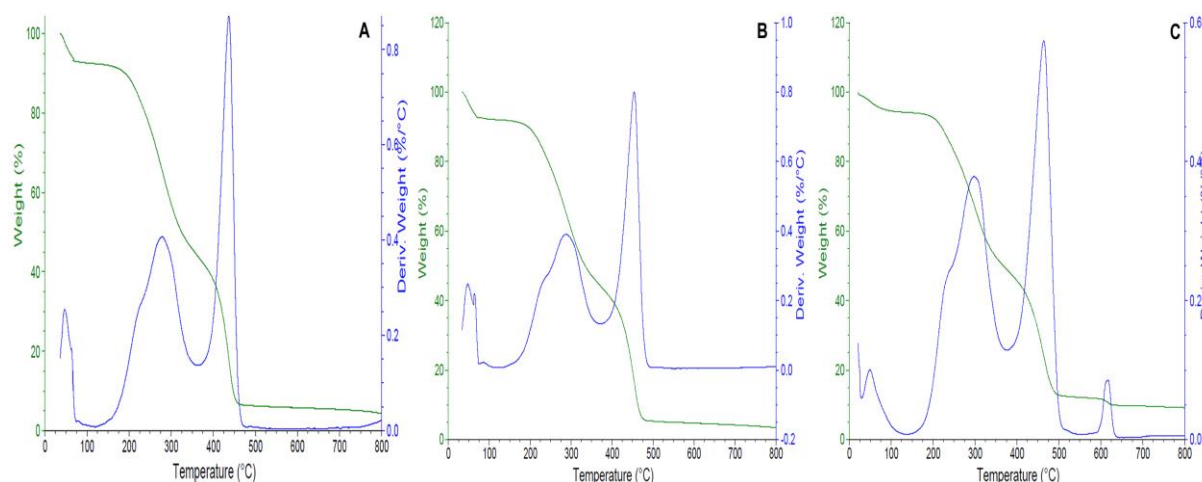
4.1. Análise Térmica

As diferentes razões de aquecimento foram utilizadas para demonstrar os diferentes comportamentos que podem ser observados nas TG e DTG, pois, o aumento da taxa de aquecimento deslocou o perfil de decomposição e degradação térmica para temperaturas mais elevadas.

As curvas TG permitiram verificar a perda de massa da biomassa em função da temperatura à medida que a mesma foi aquecida a três razões de aquecimento conhecidas. As curvas DTG possibilitaram verificar a taxa em que é perdida a massa à medida que essa temperatura aumenta.

Sendo assim, na Figura 3 é possível verificar o comportamento térmico da biomassa seca durante seu processo de degradação.

Figura 3 - Curvas TG e DTG da biomassa seca em atmosfera oxidante e razões de aquecimento de 5 °C/min (A), 7,5 °C/min (B) e 10 °C/min (C).



Fonte: Autoria própria.

Apesar de não ser predominantemente lignocelulósica, a biomassa seca apresentou curvas típicas de processo de queima celulósica, onde foi possível observar um processo muito complexo de degradação, devido ao grande número e a diversidade das reações que ocorreram. Notou-se também que, como previsto, a perda de massa foi proporcional ao aumento da temperatura.

As curvas termogravimétricas indicaram uma perda de massa variando entre 150 °C e 500 °C. Esse comportamento também foi observado para algumas madeiras (FERRARA et al., 2014).

A porcentagem de massa residual foi de 3,1 %, 2,8 % e 6,1 %, para as razões de aquecimento de 5°C min⁻¹, 7,5°C min⁻¹ e 10°Cmin⁻¹, respectivamente. Dessa forma, em se tratando de perda de massa, quanto maior for esta, maior a quantidade de material volátil presente e menor a quantidade de cinzas formadas. Essa característica é devido ao fato da presença de anéis aromáticos, tornando a biomassa mais estável e com uma perda de massa elevada.

Este fato pode estar relacionado também, ao surgimento de elementos mais estáveis durante o processo de degradação térmica da biomassa. Isso ocorre, pois, está presente na composição da amostra, óleos, ceras e também os derivados celulósicos. Esses elementos tendem a iniciar sua combustão em temperaturas

menores, resultando assim, em resíduos que podem contribuir na menor perda de massa em elevadas temperaturas.

A análise térmica da biomassa seca apresentou remoção da água fisicamente adsorvida, hidrocarbonetos de baixo peso molecular e matéria orgânica volátil uma temperatura próxima de 200°C. A partir de 200 °C nota-se o início da degradação térmica, indicando boa estabilidade térmica da biomassa. Em seguida, nota-se uma grande perda de massa entre 200 °C e 370 °C, que indica a liberação da maior parte dos orgânicos voláteis e hemicelulose.

O terceiro estágio de degradação pode ser observado em torno de 350 °C e provavelmente refere-se à decomposição de carboidratos, uma pequena quantidade de lignina, celulose e hemicelulose, bem como material biodegradável com cadeia molecular mais curta que resiste à temperaturas mais elevadas.

O próximo estágio de combustão está possivelmente associado à degradação térmica da celulose e lignina, que nesse caso ocorreu de maneira conjunta, apresentando velocidade máxima de decomposição de massa em torno de 460 °C.

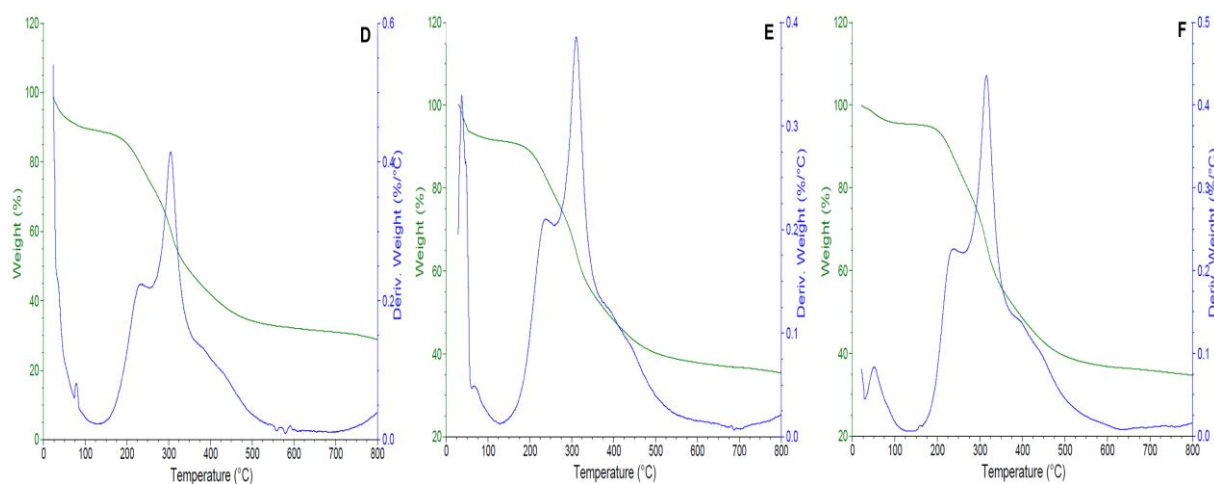
No intervalo entre 200 °C – 500 °C notou-se a degradação de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias carbônicas maiores. A sobreposição de eventos de degradação da biomassa foi observada para a biomassa seca. Esse comportamento também foi notado em biomassas provenientes da madeira (GU et al., 2014; SEO et al., 2010).

A análise da decomposição térmica da biomassa seca apresentou picos exotérmicos e endotérmicos, provenientes da decomposição de materiais orgânicos presentes na amostra.

Dois processos ocorrem competitivamente durante a decomposição térmica. O primeiro processo tende a ocorrer em menores temperaturas e caracteriza o processo inicial de decomposição. Essa etapa é chamada de despolimerização, através do qual são formados gases, vapores de água e outras inúmeras substâncias. O segundo processo tende a ocorrer em temperaturas maiores e está diretamente relacionado com o primeiro processo e é caracterizado pela condensação ou repolimerização, que leva à formação de biocarvão propriamente dito (SEO et al., 2010).

Na Figura 4, tem-se as curvas TG e DTG da biomassa seca em atmosfera inerte e em razões de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, 7,5 °C.min⁻¹ e 10 °C.min⁻¹.

Figura 4 - Curvas TG e DTG da biomassa seca em atmosfera inerte e razões de aquecimento de 5 °C/min (D), 7,5 °C/min (E) e 10 °C/min (F).



Fonte: Autoria própria.

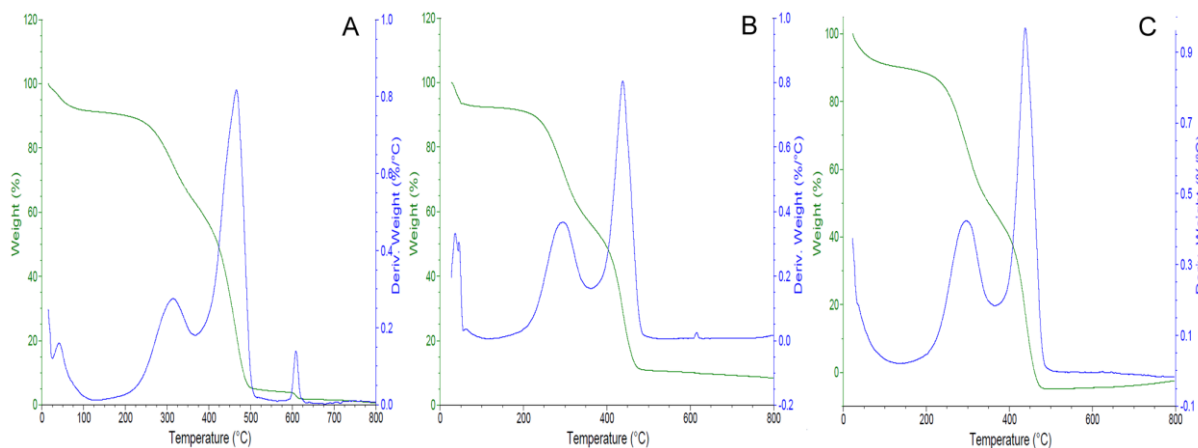
Em atmosfera inerte observou-se uma perda de massa, principalmente entre 200 °C e 450 °C, caracterizando a elevada reatividade da amostra. Observando ainda, as curvas nota-se eventos típicos de desidratação e perda de voláteis até aproximadamente 150°C. Nas temperaturas entre 200 °C e 350 °C nota-se a liberação de compostos menos voláteis, devido à decomposição do material biodegradável com cadeia molecular mais curta. Entre as temperaturas entre 250 °C e 450 °C ocorreu a decomposição de polímeros orgânicos, como os carboidratos (celulose e hemicelulose) e entre 450 °C - 600 °C a possível decomposição da lignina, formando compostos fenólicos.

A partir dos 600 °C foi observado a formação de carbonatos e óxidos, compostos menos voláteis e a decomposição de parte dos inorgânicos, que aparecem na forma de cinzas e são capazes de catalisar ou até mesmo inibir os processos de decomposição térmica da biomassa.

As etapas de desidratação, perda de orgânicos voláteis, formação de carbonatos e óxidos também foram observadas nos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas. Com o aumento das razões de aquecimento, as temperaturas de perda de massa tenderam a diminuir. Isso acontece devido ao fato do aumento da velocidade de aquecimento da reação.

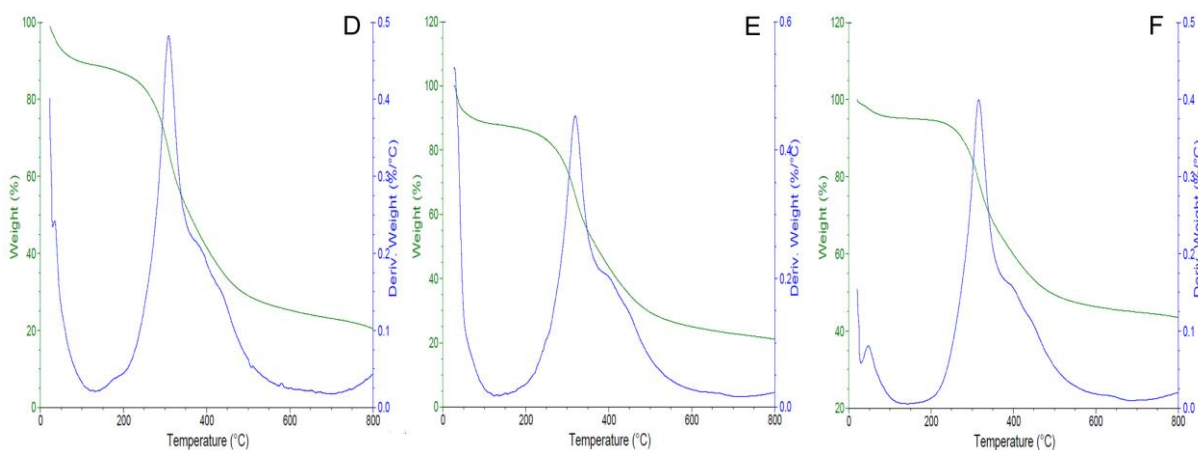
As Figuras 5 e 6, apresentam as curvas TG e DTG para BC250 nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante e inerte, respectivamente.

Figura 5 - Curvas TG e DTG do BC250 atmosfera oxidante e razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (A), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (B) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (C).



Fonte: Autoria própria.

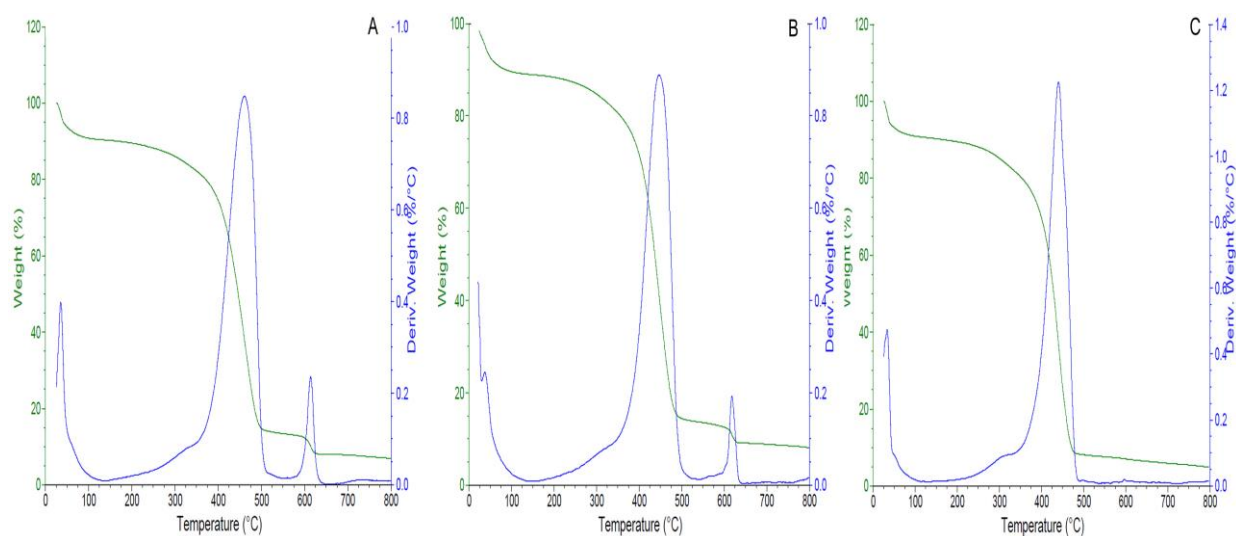
Figura 6 - Curvas TG e DTG do BC250 atmosfera inerte e razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (D), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (E) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (F).



Fonte: Autoria própria.

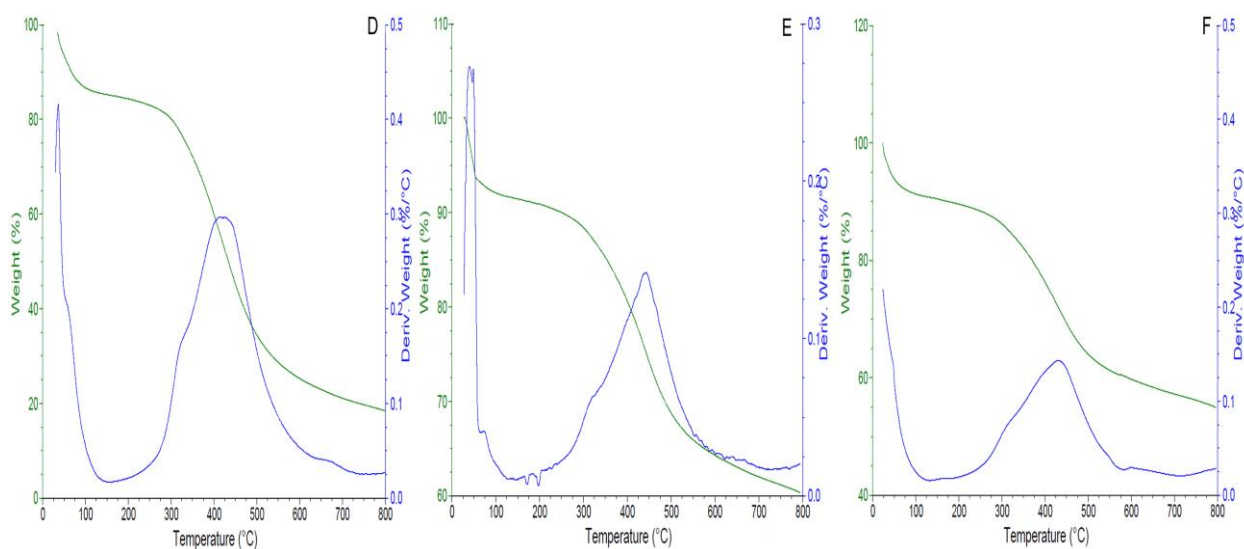
As Figuras 7 e 8, apresentam as curvas TG e DTG para BC350 nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante e inerte, respectivamente.

Figura 7 - Curvas TG e DTG do BC350 atmosfera oxidante e razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (A), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (B) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (C).



Fonte: Autoria própria.

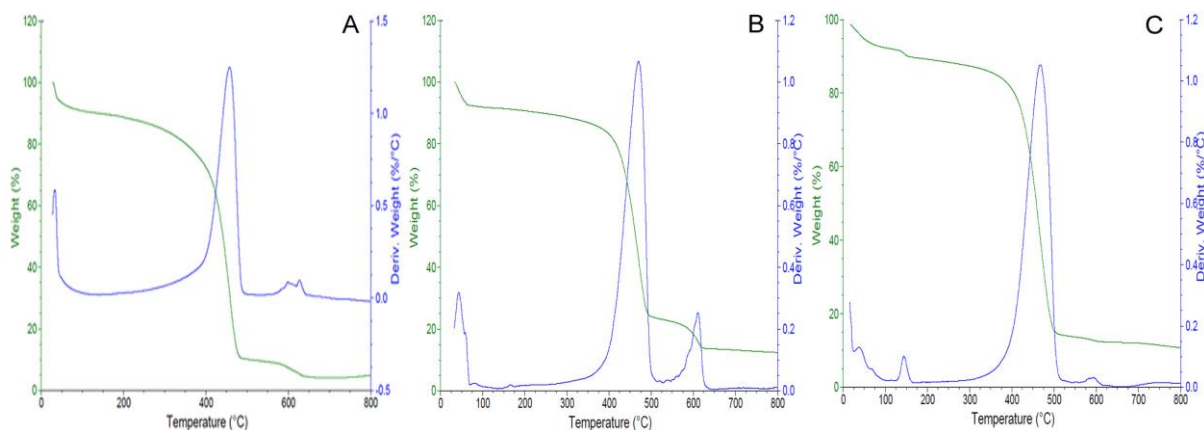
Figura 8 - Curvas TG e DTG do BC350 atmosfera inerte e razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (D), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (E) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (F).



Fonte: Autoria própria.

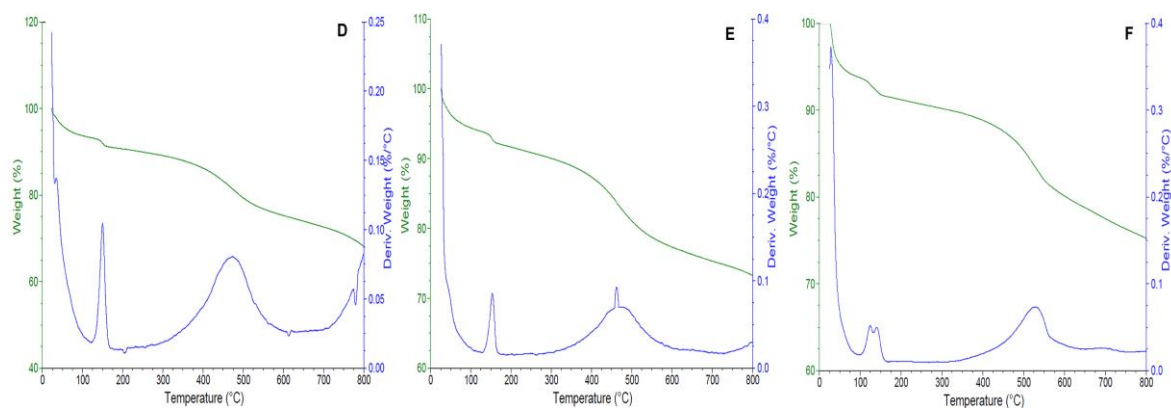
As Figuras 9 e 10, apresentam as curvas TG e DTG para BC450 nas razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera oxidante e inerte, respectivamente.

Figura 9 - Curvas TG e DTG do BC450 atmosfera oxidante e razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (A), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (B) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (C).



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Curvas TG e DTG do BC450 atmosfera inerte e razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (D), $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (E) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (F).



Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, as etapas de desvolatilização ocorreram em temperaturas menores que 200 °C e os picos das DTG sugerem que a quantidade de matéria orgânica liberada entre 150°C e 500 °C foi menor em comparação à BS. Esse comportamento é esperado nos BC, pois, o processo de pirólise tende a alterar a estrutura da biomassa, decompondo a matéria orgânica e formando o biocarvão.

4.2. Análise Elementar

Nesse estudo foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a biomassa seca e seus biocarvões. A análise elementar mostrou que o carbono é o principal componente encontrado na biomassa seca e em seus biocarvões, variando entre 47 – 62 %. Esses valores estão de acordo com os encontrados em estudos prévios (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; DUMAN et al., 2011; UCAR; OZKAN, 2008).

A análise elementar foi importante para determinação da quantidade de C, H e N na amostra. O carbono foi o principal componente da amostra. Os teores de hidrogênio e nitrogênio da amostra foram semelhantes aos relatados anteriormente na literatura. O nitrogênio está associado com a quantidade de proteínas presentes na amostra.

A análise elementar forneceu também, informações sobre o potencial energético da amostra. Elevados valores de carbono e baixos valores de hidrogênio indicam um maior potencial energético.

O carbono considerado nessa análise é caracterizado como carbono orgânico e inorgânico, que se apresentam, geralmente, na forma de carbonatos (SPEIGHT, 2005).

A determinação de hidrogênio englobou o contido nos orgânicos e o associado à água, sob diferentes formas, bem como, determinou o nitrogênio, na forma de N₂ (SPEIGHT, 2005). Os teores de hidrogênio e nitrogênio determinados variaram entre 3 – 5 % para hidrogênio e 2,1 – 2,8 % para nitrogênio.

Os resultados da análise elementar para a biomassa seca e seus biocarvões podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio da biomassa seca e biocarvões

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
BS	47,8	5,1	2,1
BC250	57,9	4,5	2,8
BC350	62,8	4,2	2,8
BC450	62,1	3,1	2,5

Fonte: Autoria própria

A variação observada na porcentagem elementar foi a mesma observada na variação do teor de carbono fixo, com um aumento da porcentagem no BC350 em relação à amostra seca e ao BC250 seguida de uma diminuição no BC450.

O aumento de carbono presente na amostra é esperado, e isso se deve ao aumento da temperatura. A análise mostrou que os biocarvões de 350°C e 450°C apresentaram valores próximos.

O aumento da temperatura durante o processo de pirólise tende a retirar átomos de hidrogênio e oxigênio da biomassa seca diminuindo as razões H/C e O/C. Essa diminuição está relacionada com o aumento da aromaticidade das moléculas presentes.

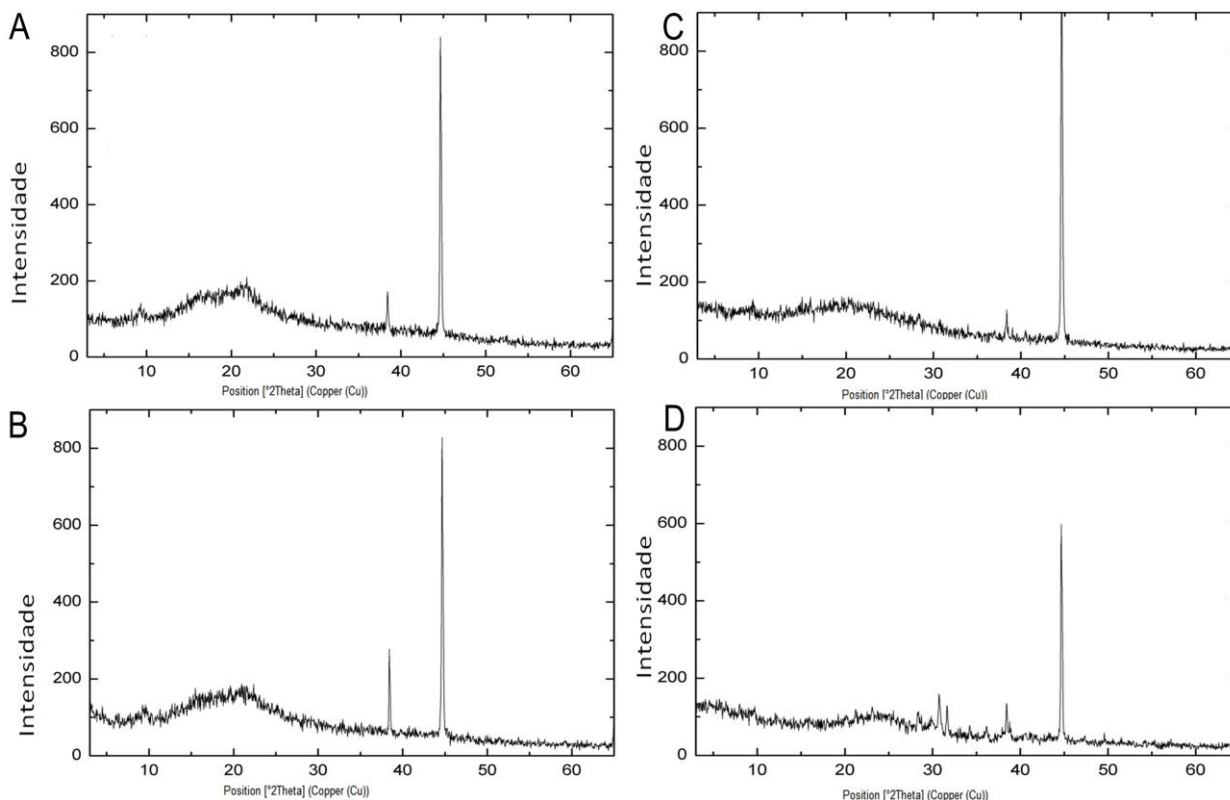
A medição do nitrogênio é uma forma de se prever os gases liberados durante a combustão da biomassa. Dessa forma, desconsiderando as porcentagens obtidas para a amostra seca, o BC450 apresentou menor porcentagem de N em relação aos outros biocarvões.

4.3. Difração de Raios-X

A análise de difração de Raios-X (DRX) forneceu uma compreensão da macroestrutura da molécula da biomassa seca e seus diferentes biocarvões, revelando o impacto térmico nos seus parâmetros estruturais. A análise forneceu também, curvas quantitativas, a partir das quais os parâmetros estruturais foram obtidos com base na intensidade e posição do pico.

A Figura 11 apresenta os difratogramas da BS e biocarvões.

Figura 11 - Difratogramas da BS (A), BC250 (B), BC350 (C) e BC450 (D).



Fonte: Autoria própria

O grau de cristalinidade dependeu do arranjo molecular da biomassa e variou de acordo, principalmente da quantidade de lignina, celulose e hemicelulose. As amostras apresentaram um menor índice de cristalinidade, representando a natureza altamente amorfa desta biomassa.

Os difratogramas permitiram a identificação da presença de ferro, alumínio, potássio, fosfatos e ácido vanílico. A identificação desse ácido é devido ao fato da sua presença na capsaicina, composto químico ativo na biomassa. A região amorfa dessa biomassa pode ser observada entre os ângulos 5 ° e 35 °.

O menor índice de cristalinidade dessa biomassa demonstra a tendência amorfa deste substrato. Tal característica se deve ao fato de ser uma amostra de material predominantemente orgânica e carbonosa, altamente desorganizada.

Foi possível observar dois tipos diferentes de carbono presentes na biomassa e nos biocarvões, o cristalino, constituído por ligações aromáticas e o amorfo, com átomos de carbono não-aromáticos que contribuiu apenas para a intensidade dos picos no DRX. A quantidade de carbono cristalino e amorfo variou de acordo com o tipo de amostra, porém, quanto maior foi a quantidade de carbono na amostra, mais camadas de carbono foram formadas, intensificando o pico de caracterização.

As análises ainda permitem observar que, a exposição da biomassa em elevadas temperaturas de pirólise, aumentou a porção cristalina presente. Esse aumento da cristalinidade é evidente no biocarvão pirolisado em 450°C. O difratograma da biomassa seca quando comparado aos difratogramas dos biocarvões mostrou o aparecimento novos picos, com diferentes intensidades e com variações nos ângulos, sugerindo assim, a formação de novos minerais, corroborando com o aumento da cristalinidade da biomassa exposta às maiores temperaturas e com o surgimento de carbonatos e óxidos observados na análise térmica.

Os difratogramas dos biocarvões mostram uma diminuição da parte amorfa da amostra, se comparado à biomassa. Isso foi devido ao processo de pirólise, que alterou quimicamente a estrutura da amostra, degradando a parte da hemicelulose, celulose e lignina. Para BC250, onde apenas uma parte dos orgânicos sofreu pirólise e início de queima, o difratograma mostra a caracterização de Ferro, Alumínio, aluminossilicatos e fosfatos. A região amorfa desse biocarvão variou entre os ângulos 10 ° e 35 °.

O difratograma do BC350, que teve sua região amorfa entre os ângulos 5 ° e 35 °, porém a intensidade dessa região foi menor, se comparado à biomassa seca e ao BC250. Ainda de acordo com esse difratograma, foi possível a caracterização de Ferro (Fe), Alumínio (Al), Cloreto de Potássio e Carbono (C). O difratograma do biocarvão de 450°C permitiu a caracterização de Ferro, Níquel, Alumínio, Carbonato de Cálcio, de Ferro e Manganês e Óxido de Níquel. A intensidade da região amorfa foi ainda menor, se comparada com os difratogramas anteriores, variando entre os ângulos 5 ° e 25°.

A presença de picos mais intensos próximos à 25°, representam a fase mineralógica do carbono. O processo de pirólise foi responsável pela decomposição da porção orgânica, formando radicais livres e hidrocarbonetos. O aumento da temperatura também causou a volatilização de compostos, acumulando minerais e cinzas. A análise ainda permitiu identificar nas porções inorgânicas dos biocarvões a presença de minerais, como silicatos, carbonatos e oxalatos de cálcio.

4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A sobreposição entre as bandas de absorção dificultou a identificação dos espectros infravermelhos das amostras. No entanto, as bandas mais proeminentes variaram essencialmente na mesma posição. As principais bandas referentes às vibrações dos grupos funcionais, funções químicas correspondentes e número de onda da respectiva banda estão dispostas na Tabela 6.

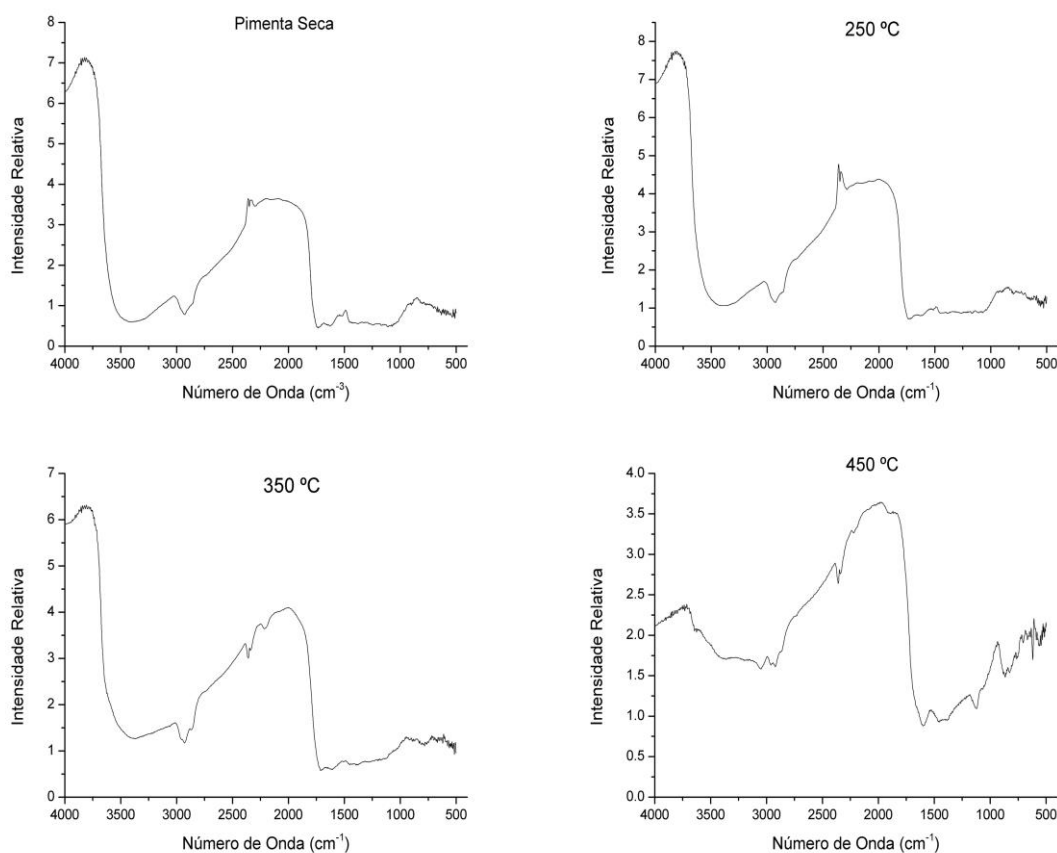
Tabela 6 - Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR da BS e BC na região entre 4000 a 400 cm^{-1}

Função Química	Grupo Funcional	Número de Onda (cm^{-1})
Álcool, Fenol	O-H	3600
Hidroxila (celulose)	Deformação O-H	3560
Alquil, Alifático, Aromático	(CH_n)	2900, 667,609
Aldeído/Cetona	C=O	1765
Acetil/Éster	C=O	1736
Alcenos/Aromáticos	C=C	1600-1500
Lignina e Celulose	Estiramento C-O	1126, 1095 e 1045
Acoplamento aril- alquil éter	Estiramento C-O-C	1150
Aromático	C=C	1130
Alcanos	C-H	850

Fonte: Autoria própria. Os dados foram interpretados a partir de (COLOM et al., 2003; MOTHÉ; MIRANDA, 2009; SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

O espectrômetro apresenta os resultados na forma de bandas de absorção, que podem ser visualizadas na Figura 12 para BS, BC250, BC350 e BC450.

Figura 12 - Espectroscopia de Infravermelho da BS, BC250, BC350 e BC450, na faixa de 500 - 4000 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Os espectros que representam a BS e seus biocarvões apresentam na banda de 3,560 cm^{-1} caracterizam o grupo hidroxila (-OH), presente na celulose e lignina, um polímero aromático de ocorrência natural presente em todas as plantas vasculares.

Nas amostras de pimenta vermelha seca e biocarvões, em 2900 cm^{-1} o espectro mostra lignina devido ao estiramento simétrico do grupo metoxi (CH_3), nessa mesma banda há a presença do grupo cetona ($-\text{C}=\text{O}$). Outra região do espectro mostra a hemicelulose na banda de 1735 cm^{-1} , devido a $\text{C}=\text{O}$ de grupo acetil e éster na banda 1736 cm^{-1} .

A lignina aparece nas bandas 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} devido a $\text{C}=\text{O}$ em ésteres fenólicos/lactonas. A reatividade química da lignina foi possivelmente influenciada pelo teor de grupos hidroxila e fenólicos.

A presença de $\text{C}=\text{O}$ em celulose é devido à presença de lignina e hemicelulose. As bandas típicas de polissacáridos mostram celulose nas bandas características de C-

O nas regiões de 1126, 1095 e 1045 cm^{-1} ; na banda 1150 cm^{-1} aparece a ligação C-O-C e C-O e anel aromático na banda 1130 cm^{-1} . Celulose na banda 900 cm^{-1} , ligação C-H em 850 cm^{-1} e C-C nas bandas 667 e 609 cm^{-1} .

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS)

Juntamente com os estudos de DRX e FTIR, utilizou-se como análise complementar e para uma maior caracterização das fases cristalinas a técnica de MEV/EDS.

A análise microestrutural foi necessária para a caracterização das biomassas, pois, foi a partir dela que podemos entender as correlações entre as alterações causadas pelo aumento da temperatura durante a pirólise e também prever as estruturas típicas da biomassa.

As amostras mostraram alterações relevantes em suas superfícies, como poros heterogêneos em evidência. Essa superfície porosa foi possivelmente formada pela intensa eliminação de voláteis nas reações secundárias na estrutura da biomassa submetida a maiores temperaturas.

A análise mostrou a presença de Carbono, Oxigênio, Nitrogênio, Potássio, Silício, Magnésio, Fósforo, Enxofre, Alumínio, Cálcio e Sódio, os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Elementos identificados pela Espectroscopia de Raios-X para BS e biocarvões

Amostras	Aumento*	Elementos
BS	500x	C, N, O, K, P, Mg, S, Ca, Al
BC250	2000x	C,N,O,K, P, Mg, S
BC350	1000x	C,N,O,K,P,Mg,Ca
BC450	250x	C,N,O,K, P, Mg, S

Fonte: Autoria própria.*As análises de EDS correspondem às análises de MEV presentes nas Figuras 16-19.

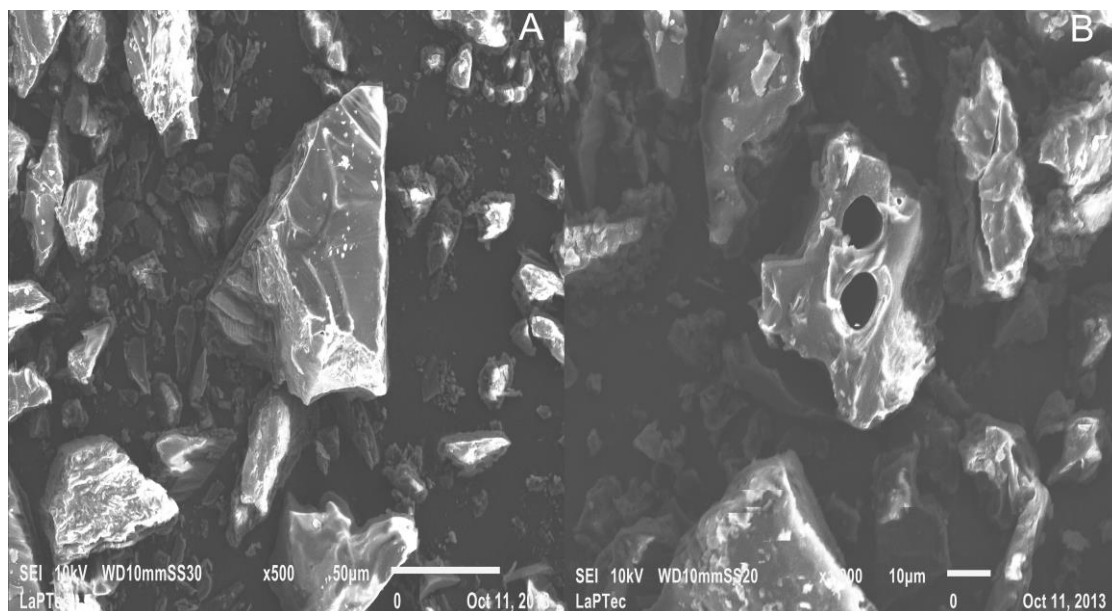
As biomassas vegetais são parcialmente constituídas por macronutrientes, que em muitos casos se apresentam em sua forma amorfa, portanto, a caracterização química mostrou poucas diferenças em sua composição geral.

A camada de cobertura contínua é possivelmente formada por lignina e hemicelulose. Após o processo térmico de pirólise, os feixes de celulose tornam-se mais evidentes. Isto está associado com um maior nível de remoção de hemicelulose.

Nos biocarvões de temperaturas mais elevadas, também é possível observar alguns resíduos e rugosidades ao longo da superfície, que podem estar associados a modificações na estrutura da lignina. Neste caso, a melhora discreta no processo de adsorção, seria devido a um aumento na porosidade das amostras, bem como a modificações na matriz da parede celular.

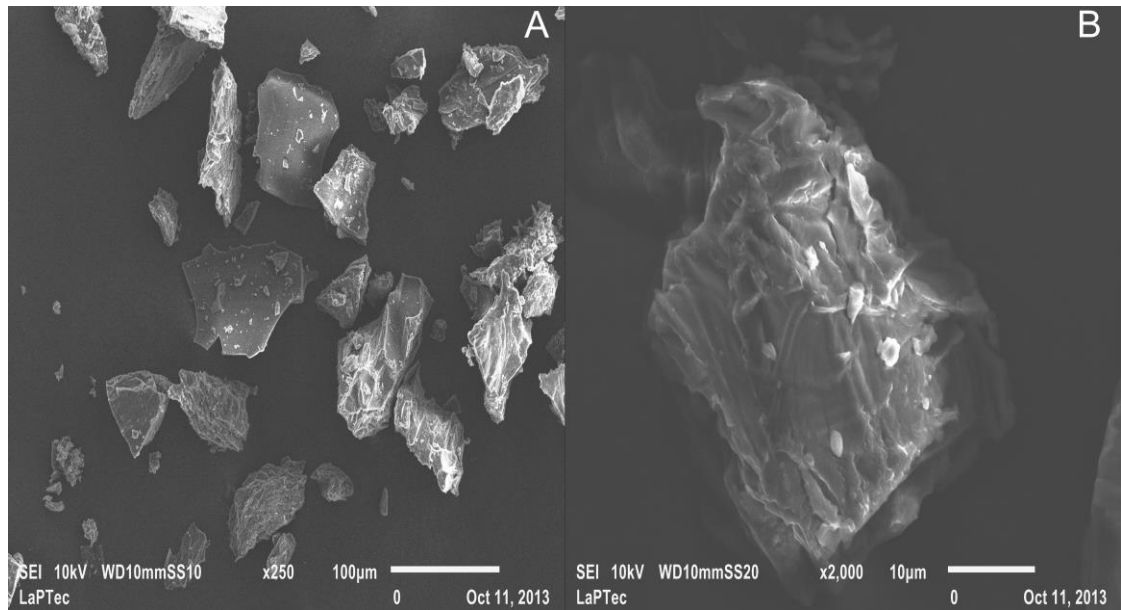
Nas Figuras 13-16 podem ser observadas as microscopias de varredura da BS, BC250, BC350 e BC450.

Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura da BS com aumentos de 500 (A) e 1000 (B) vezes.



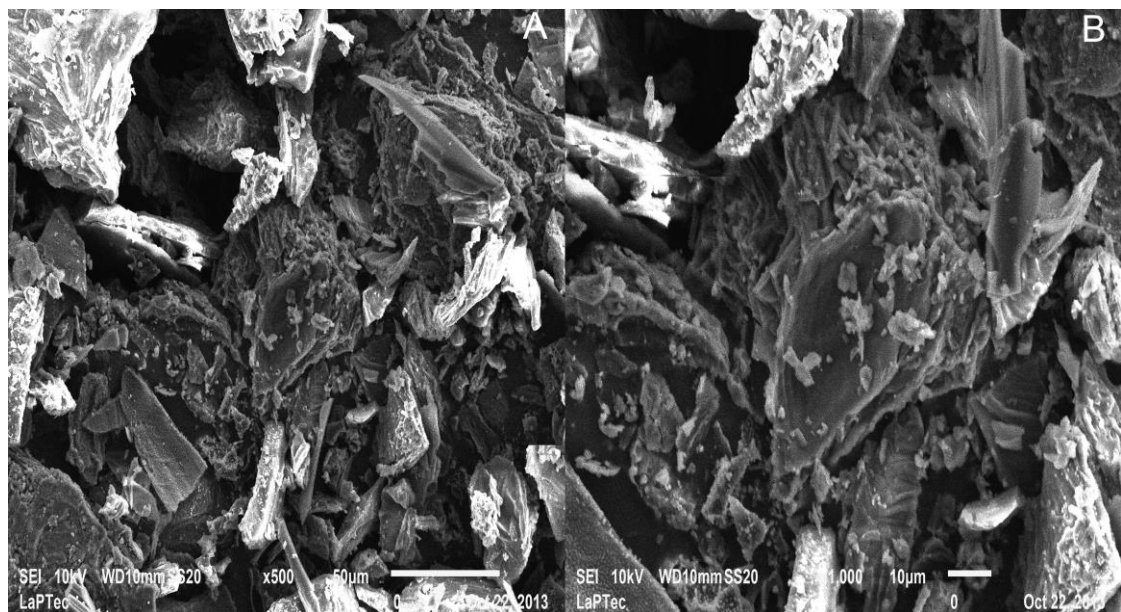
Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura do BC250 com aumentos de 250 (A) e 2000 (B) vezes.



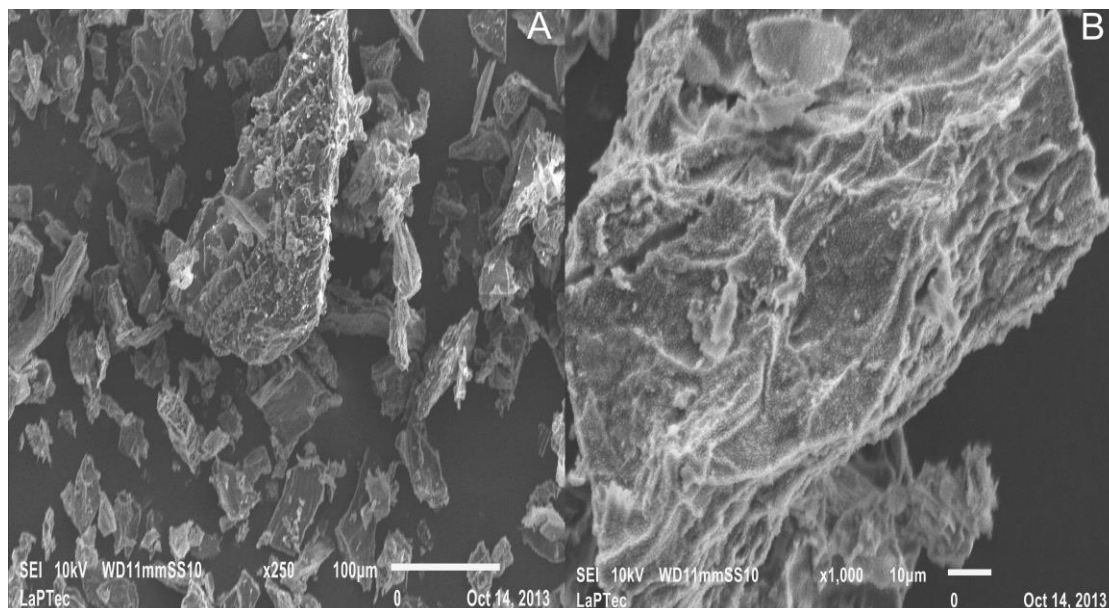
Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura do BC350 com aumentos de 500 (A) e 1000 (B) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do BC450 com aumentos de 250 (A) e 1000 (B) vezes.



Fonte: Autoria própria.

5. Conclusões

A caracterização da biomassa foi fundamental para a compreensão da conversão térmica da mesma, permitindo identificar as principais características da amostra. A biomassa foi caracterizada com base no conteúdo de umidade e cinzas, bem como na análise composicional e elementar.

A caracterização da biomassa foi importante em relação à definição das variáveis de pirólise. A eficiência do processo de pirólise foi avaliada através da caracterização do biocarvão produzido.

A compreensão do comportamento térmico tem demonstrado grande eficiência no estudo de biomassas. Por meio da pirólise e da combustão, a análise térmica foi uma excelente maneira de utilizar resíduos agrícolas, transformando essa biomassa em biocarvões.

À medida que o teor de carbono aumenta, a temperatura de ignição diminui. Nas amostras mais reativas, a taxa máxima de conversão é atingida em temperaturas mais baixas.

A presença de ácidos de cadeia longa, hidrocarbonetos, ácidos graxos, grupos aromáticos, álcoois, hidroxilas, entre outros, foram de extrema importância para a compreensão do comportamento térmico da biomassa e seus biocarvões.

Os dados de caracterização mostraram que com o aumento da temperatura de pirólise há uma alteração nos grupos funcionais presentes na amostra. Esse mesmo aumento na temperatura de pirólise acarreta em um desaparecimento de muitos grupos funcionais presentes inicialmente na biomassa, em contrapartida, aparecem grupos funcionais característicos de estruturas aromáticas.

Estes dados corroboram com os dados obtidos pela análise elementar, o qual foi possível observar um aumento no grau de carbonização do material ao se elevar a temperatura de pirólise, resultando em biocarvões mais aromático.

Capítulo III: Estudo Cinético

RESUMO

A cinética de decomposição térmica da biomassa é uma chave importante nos processos de conversão termoquímica visando a produção de bioenergia e produtos químicos. A cinética de muitas reações sólidas pode ser facilmente obtida através do uso de métodos termogravimétricos. Existem muitos modelos cinéticos para reações de estado sólido na literatura que podem ser usados para estimar parâmetros cinéticos com base em curvas TG ou DTG. Os modelos considerados neste trabalho foram Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Neste trabalho foi investigado um estudo cinético do processo de pirólise de pimentão (*Capsicum spp.*) com um analisador termogravimétrico. É apresentada uma comparação de métodos não isotérmicos selecionados para análise de dados de cinética de estado sólido. A perda de massa foi obtida pela curva TG em atmosfera oxidante. As amostras foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 25°C a 800°C com cinco diferentes razões de aquecimento de 5, 7,5, 10, 15 e 20°C/min. A comparação dos resultados obtidos com esses modelos cinéticos mostrou que eles dependem fortemente da seleção da função de mecanismo apropriado para o processo. Portanto, é muito importante determinar a função mecanismo mais provável. A energia de ativação aparente estava entre 37,1 e 201,7 kJ/mol. O valor do fator pré-exponencial (A) foi encontrado entre 3,8E+00 e 2,8E + 12 s⁻¹. Os valores de entalpia estavam entre 23,3 e 142,2 kJ/mol e a energia livre de Gibbs era de 71,7 e 207,0 kJ/mol. Os valores de entropia foram encontrados entre -249,5 e -8,3 J/mol.

Palavras-chave: Ozawa-Flynn-Wall. Kissinger-Akahira-Sunose. Energia de Ativação. Parâmetros Termodinâmicos.

Chapter III: Kinetic Study

ABSTRACT

Thermal decomposition kinetics of biomass is an important key in thermochemical conversion processes aimed at the production of bioenergy and chemical products. Kinetics of many solid reactions can be easily obtained through the use of thermogravimetric methods. There are many kinetic models for solid state reactions in the literature that can be used for estimating kinetic parameters based on TG or DTG curves. The models considered at this work was Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Ozawa-Flynn-Wall (OFW). In this work a kinetic study of pyrolysis process of red pepper (*Capsicum spp.*) was investigated with a thermogravimetric analyzer. A comparison of selected non-isothermal methods for analyzing solid-state kinetics data is presented. The weight loss was measured by TGA in air atmosphere. The samples were heated over a range of temperature from 25°C to 800°C with five different heating rates of 5, 7.5, 10, 15 e 20 °C/min. The comparison of the results obtained with these kinetic models showed that they strongly depend on the selection of proper mechanism function for the process. Therefore, it is very important to determine the most probable mechanism function. Apparent activation energy was between 37.1 and 201.7 kJ/mol. The value of pre-exponential factor (A) is also evaluated and was found between $3.8\text{E}+00$ and $2.8\text{E}+12\text{ s}^{-1}$. Enthalpy values was between 23.3 and 142.2 kJ/mol and free Gibbs energy was 71.7 and 207.0 kJ/mol. Entropy values was found between -249.5 and -8.3 J/mol.

Keywords: Ozawa-Flynn-Wall. Kissinger-Akahira-Sunose. Activation Energy. Thermodynamic Parameters.

1. Introdução

Análise termogravimétrica é uma técnica na qual as propriedades físico-químicas de uma amostra são mensuradas em função do tempo ou da temperatura (RODRIGUES et al., 2005). Além disso, é uma das técnicas mais utilizadas para estudar o comportamento térmico de biomassas, bem como sua perda de massa e estabilidade térmica (FREEMAN; CARROLL, 1958; IVANOVA, 2012; VLAEV et al., 2008).

Através desta análise é possível estimar parâmetros cinéticos, que permitem conhecer os efeitos da temperatura e mecanismos de reações ocorridos durante o processo de conversão da biomassa, medindo a mudança de massa de uma biomassa em função da temperatura ou do tempo (BHAVANAM; SASTRY, 2015). A análise é realizada em uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo.

Essa técnica de estudo da biomassa tem sido aplicada para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de pirólise, tais como a energia de ativação aparente, energia livre de Gibbs, entropia, entalpia e o fator pré-exponencial. Na literatura é possível encontrar inúmeros métodos matemáticos que permitem a determinação desses parâmetros cinéticos a partir de curvas TG, DTG e DTA (BALOGUN; LASODE; MCDONALD, 2014; DAMARTZIS et al., 2011).

Apesar de muitos modelos cinéticos não seguirem as etapas e mecanismos físico-químicos envolvidos na decomposição dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), representando apenas as aproximações, esses métodos têm sido capazes de prever a conversão final, apresentando resultados confiáveis e próximos aos valores experimentais (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996b).

Esses modelos cinéticos se originaram a partir da Equação integral empírica de Arrhenius e fornecem informações sobre os processos de emissão de voláteis e combustão da biomassa, bem como, a velocidade das reações químicas durante esses processos. Sendo assim, o uso desses modelos cinéticos para o cálculo de parâmetros cinéticos permite, ainda, determinar o tempo requerido para a combustão completa da biomassa (PÉREZ-MAQUEDA; CRIADO, 2000; VLAEV et al., 2008).

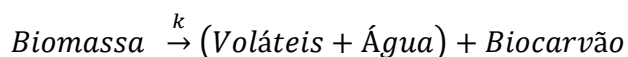
Sendo assim, conhecer as características da biomassa e desenvolver pesquisas exploratórias para inserir esta biomassa na matriz energética, contribuindo, assim, positivamente para a economia, tem se tornado o foco de muitas pesquisas no mundo. Neste contexto, sabendo-se que a conversão da biomassa é um fenômeno extremamente complexo, o conhecimento do seu comportamento cinético pode ser considerado como uma etapa exploratória inicial para entender seu mecanismo e os modelos matemáticos.

Dessa forma, esse trabalho objetivou o estudo cinético da biomassa *Capsicum*, utilizando os modelos cinéticos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Estudo Cinético

Inúmeros métodos foram desenvolvidos para o cálculo da energia de ativação aparente em processos de degradação e decomposição térmica. O valor da energia de ativação global geralmente é calculado usando a equação de Arrhenius, por meio da linearização da equação da taxa de reação ou pode-se realizar um ajuste não linear sobre a equação da taxa de reação e assim encontrar os valores dos parâmetros cinéticos (BIANCHI et al., 2010; SANTOS, 2011). Os modelos assumem que o processo ocorre na forma de uma reação (MAIA; MORAIS, 2016; SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).



Sendo k como a constante de velocidade de reação cuja dependência da temperatura é expressa pela Equação de Arrhenius:

$$k = A * e^{(-E_a/RT)} \quad (10)$$

Sendo E_a é a energia de ativação (kJ/mol); R é a constante universal dos gases (8,31 kJ/mol); T é a temperatura absoluta (K); A é o fator pré-exponencial (s^{-1}).

A taxa de transformação do estado sólido para voláteis é descrita pela Equação 11:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \quad (11)$$

Sendo α o grau de conversão; $k(T)$ é a constante de velocidade de reação em função da temperatura; $f(\alpha)$ é o modelo de reação em função do grau de conversão.

O grau de conversão, α , é a forma normalizada de representar dados de perda de massa da amostra decomposta e é definida de acordo com a Equação 12:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (12)$$

Sendo: m_i é a massa inicial; m_a é a massa atual; m_f é a massa final.

Combinando as equações 9 e 10, obtém-se a expressão 13, fundamental para calcular parâmetros cinéticos com base nos resultados de uma curva de perda de massa:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * f(\alpha) * e^{(-E_a/RT)} \quad (13)$$

Na Equação 14 tem-se a expressão da taxa de reação na seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A * f(\alpha) * e^{(-E_a/RT)} \quad (14)$$

Para experimentos não isotérmicos em curvas TG/DTG com razões de aquecimento lineares $\beta = dT/dT$, a Equação 15 pode ser escrita:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A\beta * (1 - \alpha)^n * e^{(-E_a/RT)} \quad (15)$$

Sendo β é a razão de aquecimento.

2.2. Energia de Ativação

Energia da ativação é a energia necessária para que ocorra uma reação química entre as moléculas, durante o processo de secagem, ao migrarem do interior para a superfície do produto (SHARMA; PRASAD, 2004).

A energia de ativação é um dos parâmetros de maior interesse para avaliar a estabilidade térmica de inúmeros compostos (BAZZO; SILVA, 2005), permitindo um perfil comparativo de estabilidade entre diferentes biomassas, em que quanto maior a energia de ativação, maior a estabilidade térmica do composto (BAZZO; SILVA, 2005; IVANOVA, 2012; ROY et al., 2007) e a energia de ativação inferior representa uma maior difusividade de água no produto (SHARMA; PRASAD, 2004).

2.3. Parâmetros Termodinâmicos

O conhecimento sobre a transformação termoquímica da matéria e os parâmetros termodinâmicos na conversão de biomassa em biocarvão é de extrema importância para a concepção adequada de um processo de pirólise (XU; CHEN, 2013).

A análise termogravimétrica não-isotérmica é o método mais popular e simples para estudar as propriedades cinéticas e a termodinâmica de biomassas (DAMARTZIS et al., 2011; XU; CHEN, 2013).

Este trabalho determinou os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) e fator pré-exponencial (A) que indicaram se o processo foi espontâneo, exotérmico ou endotérmico.

3. Materiais e Métodos

3.1. Estudos Cinéticos e Parâmetros Termodinâmicos

No presente estudo, a energia de ativação aparente foi calculada através de curvas TG/DTG não isotérmicas em três diferentes razões de aquecimento. O trabalho levou em consideração também os seguintes parâmetros termodinâmicos: fator pré-exponencial, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

A energia de ativação (E_a) foi calculada de acordo com os modelos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

3.1.1. Ozawa-Flynn-Wall

O método OFW é amplamente aceito e um dos modelos mais comuns utilizados para calcular parâmetros cinéticos (DAMARTZIS et al., 2011). A Equação 16 foi aplicada tomando como base os dados de perda de massa em função da temperatura (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011; KIM; KIM; KIM, 2010; XU; CHEN, 2013).

$$\ln(\beta) = C\alpha - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

Onde β é a razão de aquecimento, $C\alpha$ é uma função do grau de conversão α , R é a constante dos gases $8.31 \text{ J/K mol}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta (Kelvin) que designa a taxa de aquecimento e a conversão da massa. O gráfico $\ln\beta$ versus $1/T$ para $C\alpha$ conhecido permite o cálculo da energia de ativação através da inclinação da reta.

O modelo de OFW permite considerar uma ampla faixa de grau de conversão de massa, além de não pressupor sobre a ordem de reação (XU; CHEN, 2013). Foram considerados três valores diferentes para razão de aquecimento (β) e utilizados os mesmos valores de grau de conversão (α) em diferentes temperaturas absolutas (T).

3.1.2. Kissinger-Akahira-Sunose

O modelo é considerado um dos melhores métodos isoconversionais (PĂCURARIU et al., 2009). Foi aplicado considerando a Equação 17 (LEROY et al., 2010).

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{AEa}{g(a)R} \right) - \frac{Ea}{RT} \quad (17)$$

Onde Ea e A são respectivamente, energia de ativação aparente e fator pré-exponencial em um determinado grau de conversão (α), a temperatura (T) e β a razão de aquecimento. O gráfico $\ln (\beta/T^2)$ versus $1/T$ permite o cálculo da energia de ativação através da inclinação da reta ($-Ea/R$).

3.2. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, como o fator pré-exponencial (A), entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) serão calculados de acordo com as Equações 18, 19, 20 e 21 (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011; KIM; KIM; KIM, 2010; XU; CHEN, 2013)

$$A = \beta \cdot Ea \cdot \exp \left(\frac{Ea}{R \cdot Tm} \right) / R \cdot Tm^2 \quad (18)$$

$$\Delta H = Ea - RT \quad (19)$$

$$\Delta G = Ea + R \cdot Tm \cdot \ln \left(\frac{Kb \cdot Tm}{H \cdot A} \right) \quad (20)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{Tm} \quad (21)$$

Onde K_b é a constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$); H é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) e T_m é a temperatura do pico máximo da DTG.

3.3. Temperatura de Queima e Ignição

Nesse estudo, a determinação das temperaturas de ignição e queima foi realizada por meio das curvas termogravimétricas. O método utilizado foi o método de intersecção (LU; CHEN, 2015). Primeiramente, dois pontos na curva TG foram identificados, O ponto A, o qual uma linha vertical a partir do pico da DTG se encontra com a curva TG. O ponto B foi considerado a partir do início da desvolatilização. A determinação desses pontos possibilitou a obtenção de uma tangente. A temperatura de ignição é a temperatura correspondente à intersecção dessas duas linhas. Para a determinação da temperatura de queima foi definido o ponto C, no qual uma linha vertical a partir do segundo pico da DTG atravessa curva TG e o ponto D, onde a curva TG não apresenta mais etapas de conversão térmicas. Como anteriormente, a temperatura de queima é aquela correspondente à intersecção da tangente no ponto C na curva TG e a linha horizontal através do ponto D. Algumas biomassas apresentam mais de uma etapa de conversão, sendo assim, as temperaturas de ignição e queima serão determinadas a partir do segundo pico na curva DTG.

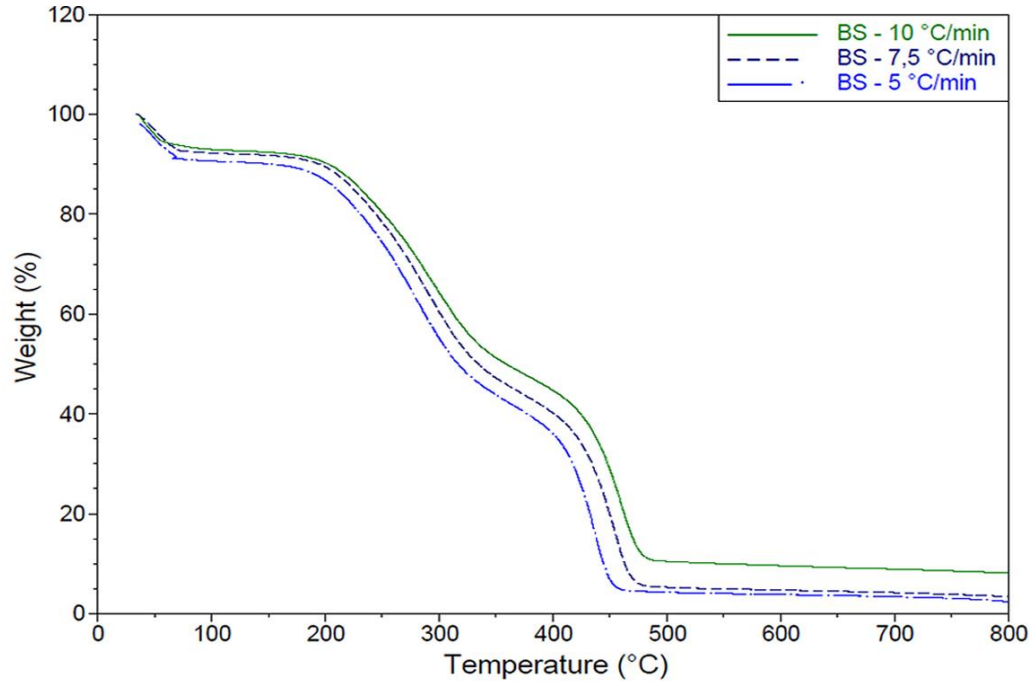
4. Resultados e Discussão

4.1. Estudo Cinético

O estudo cinético da biomassa mostrou que os processos ocorridos durante a conversão da biomassa são muitas vezes desconhecidos ou demasiadamente complicados para ser caracterizado. Por isso, foram utilizados dois modelos cinéticos, com o intuito de se compreender melhor as etapas de conversão.

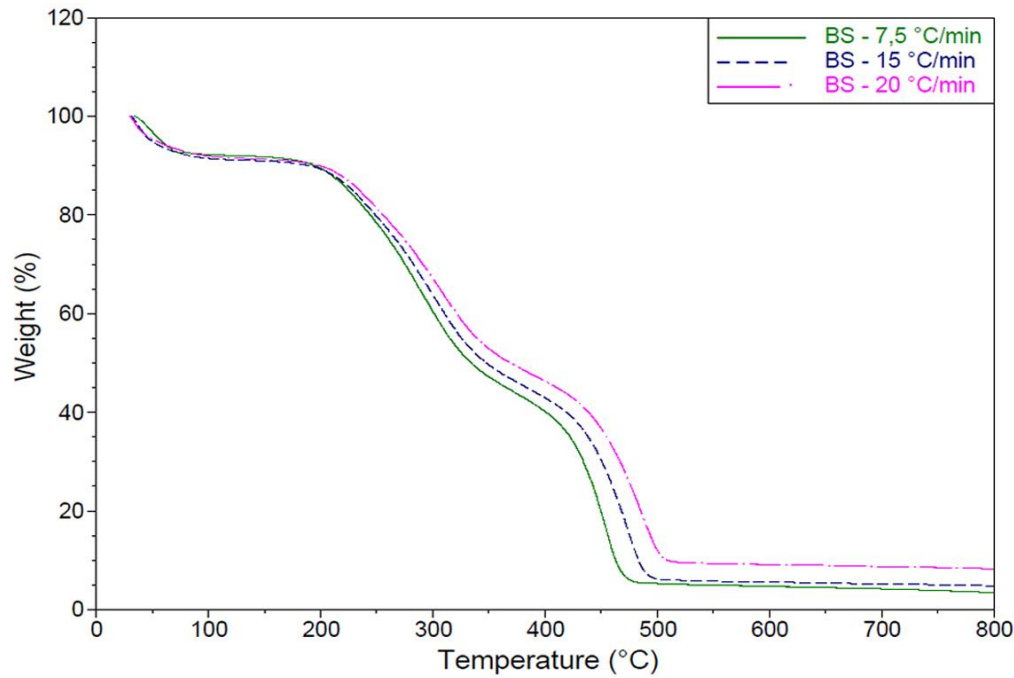
O estudo cinético mostrou que a degradação térmica da BS ocorreu em diversas etapas, porém, apresentou um comportamento térmico padrão. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 17 e 18, que mostram as etapas de perda de massa da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.

Figura 17 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.



Fonte: Autoria própria.

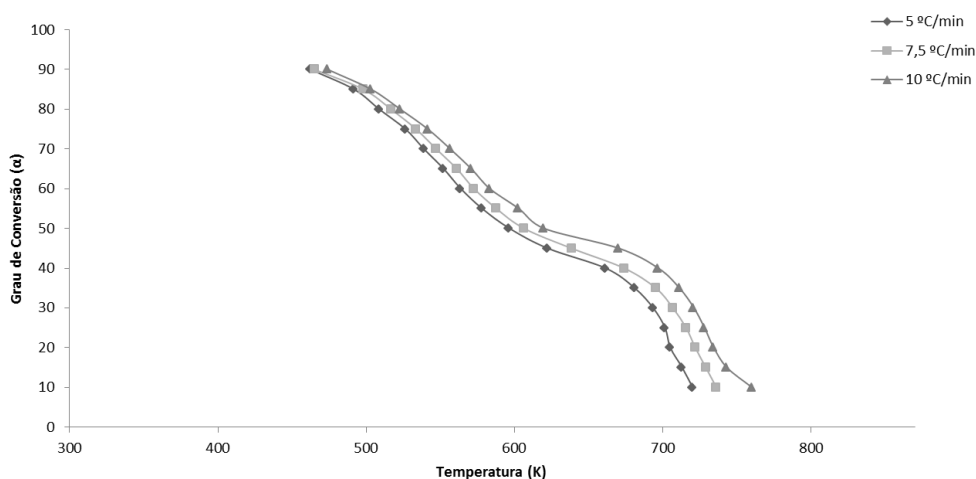
Figura 18 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 apresenta degradação da biomassa em função da variação da temperatura, para razões de aquecimento de 5, 7.5 e 10°C min⁻¹, utilizando ar como gás de arraste e a temperatura absoluta em Kelvin (K).

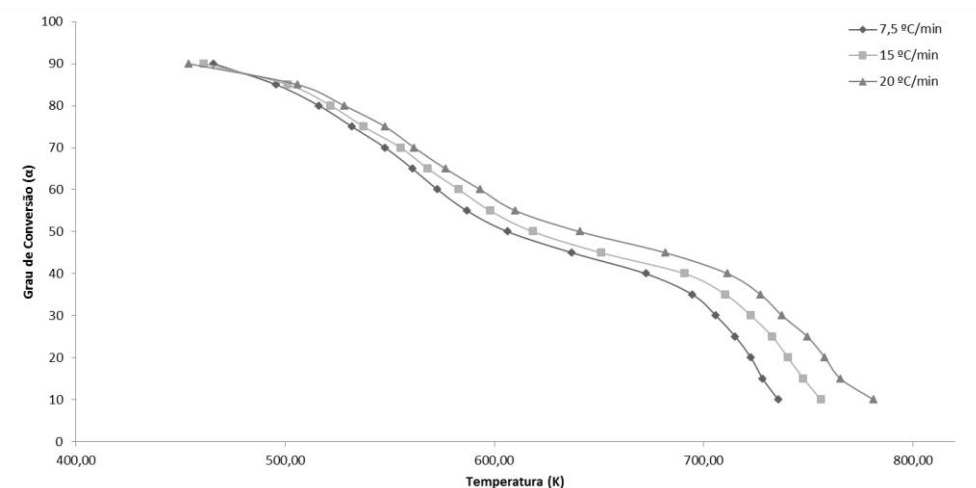
Figura 19 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante.



Fonte: (MAIA; MORAIS, 2016).

A Figura 20 apresenta degradação da biomassa em função da variação da temperatura, para razões de aquecimento de 7,5, 15 e 20°C min⁻¹, utilizando ar como gás de arraste e a temperatura absoluta em Kelvin (K).

Figura 20 - Comportamento térmico da BS em diferentes razões de aquecimento e atmosfera oxidante



Fonte: Autoria própria.

4.2. Energia de Ativação

Para o cálculo da energia de ativação, os graus de conversões escolhidos variaram na faixa de 10% a 90% pois, nesta faixa, ocorreu a maior perda de massa do material.

O cálculo da energia de ativação mostrou o limiar de energia que foi superado antes que as moléculas reagissem e formassem novos elementos. Somente as moléculas com energia suficiente para superar esta barreira de energia reagiram termicamente.

Os valores encontrados para a energia de ativação aparente, obtida por meio dos modelos de KAS e OFW, podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Energia de Ativação calculada considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca

Grau de Conversão (α)	KAS*	OFW*	KAS**	OFW**
	EA (kJ/mol)			
10%	104,1	98,6	16,7	29,4
15%	142,6	134,9	89,2	101,3
20%	193,4	201,7	55,9	67,7
25%	173,2	181,9	98,8	110,6
30%	131,7	140,6	92,7	104,5
35%	172,1	181,3	80,6	92,1
40%	156,0	165,4	60,4	71,7
45%	126,1	135,7	37,1	47,8
50%	115,1	125,1	137,2	147,2
55%	76,1	86,4	69,4	79,3
60%	61,6	72,6	86,8	96,3
65%	88,0	99,5	87,8	97,1
70%	114,5	126,4	87,8	96,9
75%	123,3	135,3	99,6	108,4
80%	115,5	127,7	99,4	107,9
85%	126,7	126,7	115,6	123,8
90%	123,1	123,1	89,2	97,0

Fonte: autoria própria. *Modelos cinéticos calculados considerando razões de aquecimento de 7,5; 15 e 20 °C/min. **Modelos cinéticos calculados considerando razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10 °C/min.

O fato de a E_a ser dada pelo coeficiente angular significou que quanto mais elevada a energia de ativação, mais forte será a dependência entre a constante de

velocidade e a temperatura. A formação de compostos mais estáveis termicamente promoveu o aumento da energia de ativação.

Dessa forma, os mais elevados valores de E_a representam maior dificuldade para ocorrer a conversão térmica da biomassa em biocarvão. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de elementos minerais na biomassa vegetal. Essa composição mineral pode atuar como uma barreira, impedindo a difusão do calor e a liberação de voláteis durante o processo de carbonização, acarretando em um aumento nas energias de ativação durante o processo.

A estabilidade química da biomassa é diretamente proporcional ao valor da energia de ativação. Portanto, é válido ressaltar que, maiores valores de energia de ativação sugerem maior estabilidade química da amostra, enquanto valores menores sugerem menos estabilidade. A variação da energia de ativação sugere também, a complexidade da biomassa estudada.

O aumento do valor da energia de ativação conforme aumenta o grau de conversão, indicou a degradação dos produtos gasosos presentes na biomassa. Esse processo pode ser observado nos α entre 50 a 85%. Elevados valores de E_a mostram que a degradação inicial de produtos voláteis ocorre sob controle cinético de difusão, enquanto os baixos valores de E_a indicam que o processo de queima ocorre sob controle típico difusão.

As reações com energias de ativação baixas ($\sim 10 \text{ KJ.mol}^{-1}$) apresentaram uma velocidade de reação maior, dependente do aumento da temperatura. Já reações com energias de ativação altas, acima de 60 KJ.mol^{-1} , dependem da temperatura para controlar a velocidade da reação. Isto quer dizer que uma energia de ativação alta significa uma grande sensibilidade da constante da velocidade à mudanças na temperatura.

Sendo assim, a biomassa apresentou apenas dois baixos valores de energia de ativação, α 10 e 45%, 29,49 e 47,83 KJ.mol^{-1} , respectivamente. Além disso, os dados obtidos revelaram que a dependência da energia de ativação em relação ao grau de conversão contribui não só para revelar a complexidade do processo de desvolatilização da amostra, mas também para identificar seu mecanismo de decomposição.

O fato de a amostra ter apresentado uma menor energia de ativação nesses graus de conversão, pode ser atribuído a sua composição química, que pode ter acelerado sua ignição.

Após a queima inicial desses elementos, houve o aparecimento de resíduo proveniente da queima superficial da biomassa e biocarvões, diminuindo a difusão dos gases de queima.

A energia de ativação da biomassa dentro da faixa de temperatura 460-720 K foi encontrada entre 61-193 kJ/mol e 72-201 kJ/mol para KAS* e OFW*, respectivamente. Para KAS e OFW, essa variação foi de 37-137 kJ/mol e 37-147 kJ/mol, respectivamente. Essa variação de E_a nesse intervalo de temperatura pode indicar a presença de uma boa quantidade de açúcar na biomassa. Isso ocorre devido à estabilidade da lignina, sendo degradada em um amplo intervalo de temperatura.

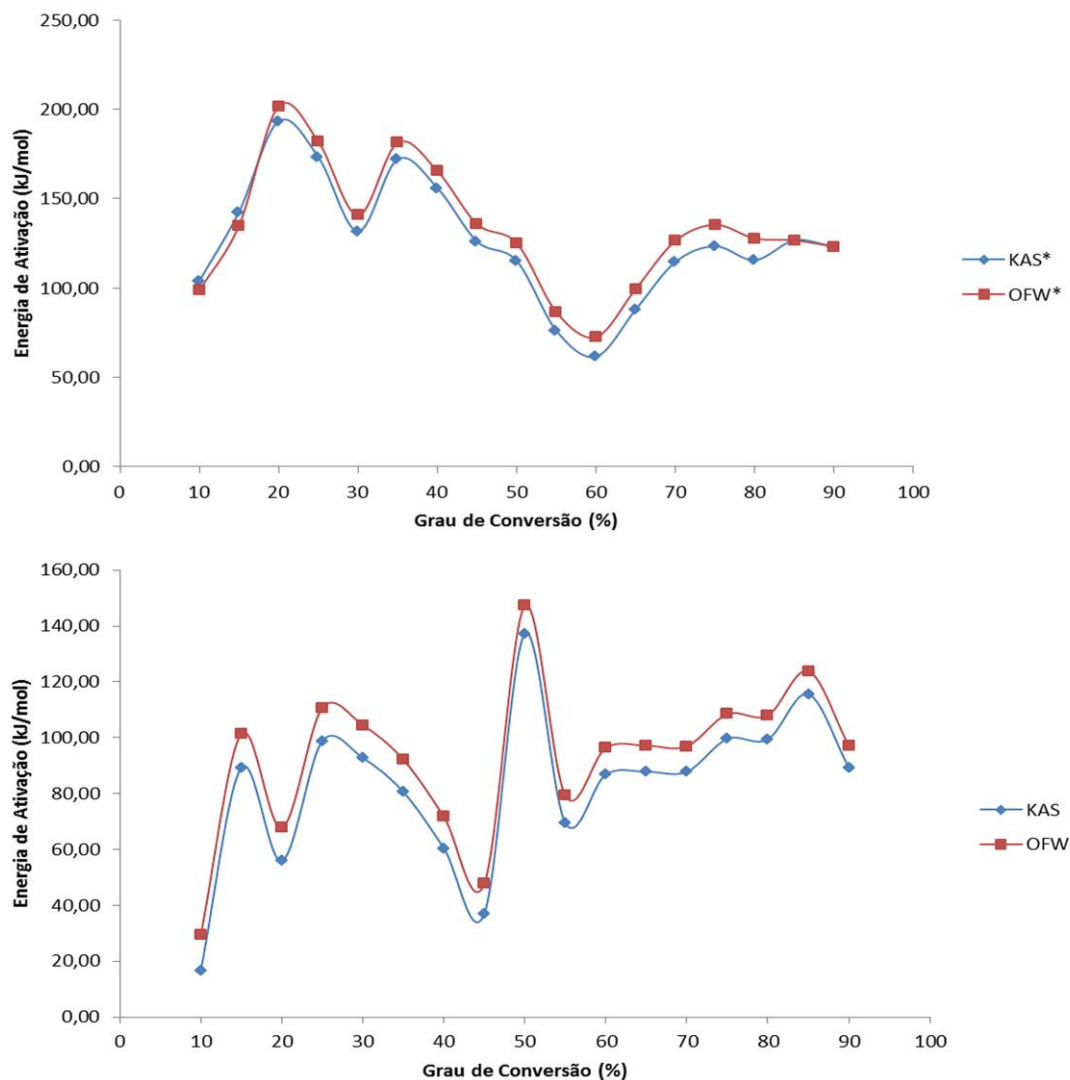
Durante o processo de degradação da biomassa não é possível observar o efeito catalítico causado pela presença de cinzas, uma vez que a sua ocorrência causaria um decréscimo da energia de ativação, o que não foi observado. Essa característica pode ser evidência de que a biomassa apresenta em sua composição, componentes que dificultam a formação de cinzas, fazendo com que a conversão térmica seja mais eficiente.

Os métodos isoconversionais OFW e KAS permitem assumir que a taxa de conversão pode ser diferente em cada intervalo da conversão global. Isso também pode explicar a variação da E_a ao longo do processo termoquímico. Os modelos foram considerados como mais ajustados, pois apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) entre 0,97 e 0,99.

O método OFW proporcionou valores comparativamente mais altos de energia de ativação do que o método KAS. Por isso, é importante a utilização de mais de um modelo cinético, possibilitando uma maior gama de valores e auxiliando na compreensão do comportamento térmico da biomassa.

A Figura 21 apresenta uma comparação do modelo de OFW e KAS em diferentes razões de aquecimento, em atmosfera oxidante.

Figura 21 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de OFW e KAS em razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca.



Fonte: Autoria própria.*Modelos cinéticos calculados considerando razões de aquecimento de 7,5; 15 e 20 °C/min. **Modelos cinéticos calculados considerando razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10 °C/min.

O fator pré-exponencial forneceu uma noção da frequência com que ocorreram as colisões moleculares durante o processo de conversão da biomassa, uma vez que a ordem reacional não é controlável em muitos casos. O parâmetro foi inconstante e dependente do grau de conversão.

A Tabela 9, apresenta os valores de fatores pré-exponências encontrados para a BS, considerando as energias de ativação calculadas utilizando os modelos de OFW e KAS, razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, grau de conversão entre 10-90% e atmosfera oxidante.

Tabela 9 - Fator pré-exponencial calculado considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; 10; 15 e 20°C/min, atmosfera oxidante e biomassa seca

Grau de Conversão (α)	KAS*	OFW*	KAS	OFW
	A (s^{-1})			
10%	5,02E+02	4,76E+02	8,02E+01	3,80E+00
15%	6,88E+02	6,51E+02	4,30E+02	1,98E+06
20%	9,34E+02	9,74E+02	2,69E+02	5,86E+03
25%	8,36E+02	8,78E+02	4,76E+02	1,47E+07
30%	6,34E+02	6,78E+02	4,47E+02	6,30E+06
35%	8,30E+02	8,75E+02	3,88E+02	9,10E+05
40%	7,52E+02	7,98E+02	2,91E+02	3,28E+04
45%	6,07E+02	6,54E+02	1,78E+02	5,44E+02
50%	5,54E+02	6,02E+02	6,63E+02	1,11E+12
55%	3,66E+02	4,16E+02	3,35E+02	1,46E+06
60%	3,23E+02	3,49E+02	4,19E+02	1,03E+08
65%	4,23E+02	4,79E+02	4,24E+02	1,95E+08
70%	5,51E+02	6,08E+02	4,24E+02	3,30E+08
75%	5,94E+02	6,52E+02	4,81E+02	9,04E+09
80%	5,56E+02	6,15E+02	4,80E+02	1,90E+10
85%	6,10E+02	6,10E+02	5,60E+02	2,80E+12
90%	5,93E+02	5,93E+02	4,38E+02	2,01E+10

Fonte: autoria própria.*Modelos cinéticos calculados considerando razões de aquecimento de 7,5; 15 e 20 °C/min. **Modelos cinéticos calculados considerando razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10 °C/min.

O fator pré-exponencial está diretamente relacionado com a reatividade e a estrutura da amostra. Reações em fases sólidas podem ser caracterizadas pela variação desse fator entre $10^6 s^{-1}$ e $10^7 s^{-1}$. Em valores inferiores a $10^6 s^{-1}$, considera-se que a conversão termoquímica de biomassa está em equilíbrio com a conversão na camada superficial, facilitando a formação de novos produtos depois de passar através do complexo ativado.

Baixos valores dos fatores pré-exponenciais ($\leq 10^9 s^{-1}$), indicam que as reações ocorrem na superfície da amostra, porém, essas reações não sofrem interferência da área superficial, indicando uma reação complexa. Valores elevados

para os fatores pré-exponenciais mostram reações dispersas. Os valores de A entre 10^{10} e 10^{12} s^{-1} indicam uma conversão complexa e restritamente rotacional. No entanto, valores empíricos de fatores pré-exponenciais que variaram entre 10^4 s^{-1} e 10^{18} s^{-1} , podem indicar reações de primeira ordem.

Em colisões uni-moleculares, o complexo deverá expandir em tamanho, interagindo intensamente com os compostos vizinhos.

Ainda de acordo com os valores encontrados para os fatores pré-exponenciais, pode-se concluir que a variação observada para o parâmetro nas diferentes taxas de conversão, indica a complexidade da amostra e das reações que ocorrem durante a decomposição térmica. Sendo assim, pode-se dizer que em algumas etapas de degradação, nota-se reações de primeira ordem, porém, reações de n e segunda ordem, devem ser consideradas.

Os menores valores do fator pré-exponencial coincidiram com os menores valores para a E_a . Essa correlação pode representar a degradação da hemicelulose, pois indica que houve uma etapa mais rápida e fácil de degradação da biomassa para seus respectivos graus de conversão.

4.3. Parâmetros Termodinâmicos

Estes parâmetros foram fundamentais na compreensão do comportamento das reações, bem como, na otimização do processo de conversão da biomassa durante a degradação térmica. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados para a biomassa seca em razões de aquecimento de 5; 7,5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e em atmosfera oxidante.

O cálculo da variação de entalpia permitiu o estudo das reações químicas, mostrando os processos de troca de calor durante a degradação térmica da biomassa.

Valores mais elevados de entalpia caracterizam biomassas predominantemente lignocelulósicas. Essa variação está diretamente relacionada à maior quantidade de lignina presente na amostra.

Quanto maior a quantidade de lignina na amostra, mais estável quimicamente essa biomassa tende a ser. Dessa forma, menores valores de entalpia podem

revelar uma instabilidade química da amostra, bem como sua maior facilidade de degradação e menor quantidade de lignina presente.

A variação de entalpia encontrada pode representar à dificuldade de ativação que ocorre durante o processo de queima da, devido à presença de elementos minerais contidos na composição da amostra.

A variação de entalpia apresentou um padrão de mudança semelhante ao observado na energia de ativação. Sendo essa variação entre $23,37 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e $142,21 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

O maior valor encontrado para a variação de entalpia ocorreu em α 50%, em torno de 300°C - 350°C , onde notou-se uma grande perda de massa, indicando a liberação da maior parte dos orgânicos voláteis, bem como a possível degradação de uma porção de celulose. A Tabela 10, mostra os valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

Tabela 10 – Parâmetros Termodinâmicos considerando razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10°C/min , atmosfera oxidante e biomassa seca

Conversion Degree (α)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol)
10%	23,3	207,0	-249,5
15%	95,2	198,1	-141,0
20%	61,7	197,7	-188,3
25%	104,7	192,9	-123,2
30%	98,6	138,5	-56,5
35%	86,3	112,1	-37,0
40%	66,1	71,7	-8,3
45%	42,5	104,8	-97,6
50%	142,2	159,5	-28,5
55%	74,4	157,3	-141,1
60%	91,6	151,8	-105,2
65%	92,5	148,4	-99,7
70%	92,3	144,4	-95,1
75%	104,0	140,0	-67,4
80%	103,6	136,2	-62,9
85%	119,7	129,3	-19,2
90%	93,1	105,4	-26,4

Fonte: autoria própria. Parâmetros Termodinâmicos calculados considerando razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10°C/min .

A diferença na energia livre de Gibbs revelou um aumento total na energia do sistema, característico da formação de um complexo ativado que ocorreu durante o processo. Mesmo as pequenas variações na energia livre de Gibbs podem indicar diferenças significativas na composição química do sistema.

Os valores negativos encontrados para a entropia sugerem, também, que a biomassa apresenta uma estrutura bem organizada quando comparado ao seu estado inicial no início da conversão térmica, porém, ainda assim, biomassa apresenta um comportamento complexo. (KIM; KIM; KIM, 2010; SHEN et al., 2015).

Elevados valores de entropia podem indicar que naquela etapa de conversão, o material está distante do próprio equilíbrio termodinâmico. Apontando, assim, elevada reatividade do processo, onde o sistema tende a reagir rápido para a produção um complexo ativado.

4.4. Temperatura de Queima e Ignição

A determinação das temperaturas de ignição e de queima da biomassa pode ser influenciada pela variação da razão de aquecimento, características de biomassa, tamanho de partícula e conteúdo de matéria volátil.

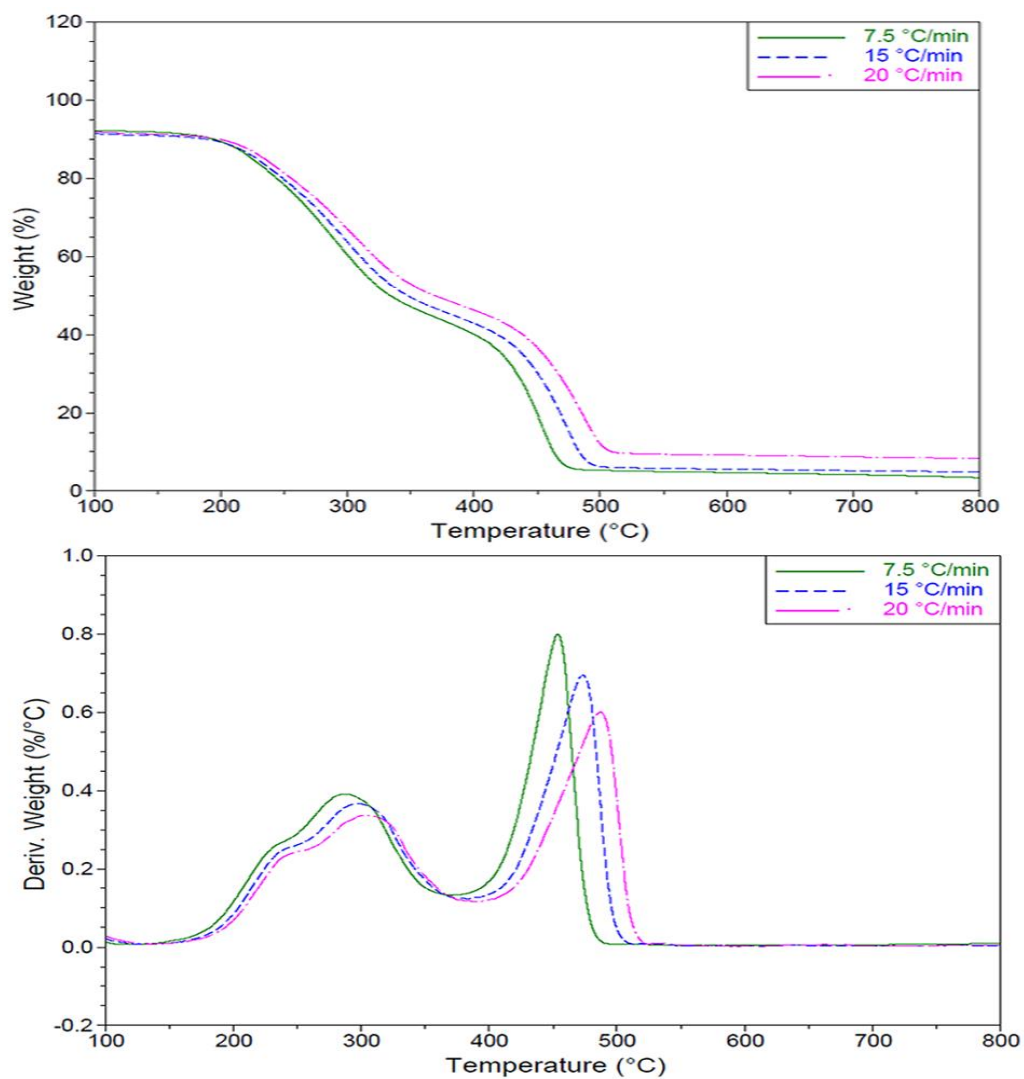
De acordo com IM, a temperatura de ignição da biomassa está entre 342 - 355 ° C e tende a subir com o aumento da razão de aquecimento. Isto é possivelmente explicado pelo teor lignocelulósico presente na biomassa. A temperatura de ignição baseada em DM está na faixa de 210 - 250 ° C, que é menor do que os valores encontrados por IM. A temperatura de ignição mais baixa mostra os elevados teores de material volátil e de fácil ignição presente na biomassa.

A temperatura de queima indica que a oxidação da biomassa ocorreu entre 470° C e 503° C. Estas temperaturas mais elevadas revelam que a biomassa requer mais tempo de residência ou temperatura mais elevada para conseguir a combustão completa.

Em menores razões de aquecimento é possível observar menores valores de T_b . Isso pode estar relacionado com a presença de uma matéria volátil complexa, sendo mais difícil de decompor. Os resultados também mostraram que quanto menor for o material carbonáceo menor será o tempo de queima. As curvas TG e DTG

consideradas para a determinação da temperatura de ignição e de queima podem ser observadas na Figura 22.

Figura 22 - Curvas TG e DTG da BS em termos de (%/°C) em três razões de aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 11 mostra as diferentes temperaturas dos picos de DTG de acordo com várias razões de aquecimento consideradas.

Tabela 11 - Temperatura e intensidade de picos da curva DTG em três razões de aquecimento

Amostra	Razão de Aquecimento (°C/min)		
	7,5	15	20
BS	Temperatura (°C)		
1° pico	453,95	473,34	487,08
	Intensidade(%/min - %/°C)		
1° pico	6,2 – 0,80	10,9 – 0,69	12,6 – 0,60

Fonte: Autoria própria.

Os valores de Ti e Tb podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 - Temperaturas de ignição e queima da biomassa seca

Amostra	Razão de Aquecimento (°C/min)		
	7,5	15	20
BS	Ti (°C)		
IM ^a	342,5	354,57	354,84
DM ^b	210,39	221,14	249,74
	Tb (°C)		
IM	470,04	488,41	503,93

Fonte: Autoria própria.

O índice de ignição encontrado para a biomassa está bem abaixo do encontrado na literatura, isso se deve ao fato de a biomassa possuir elevadas temperaturas de ignição (valores entre 350 e 430°C) e menor taxa de perda de massa máxima.

Os maiores valores do índice de ignição representam um melhor desempenho de ignição da biomassa. Esses valores mais elevados são atribuídos, principalmente, à maior taxa de perda de massa máxima da amostra.

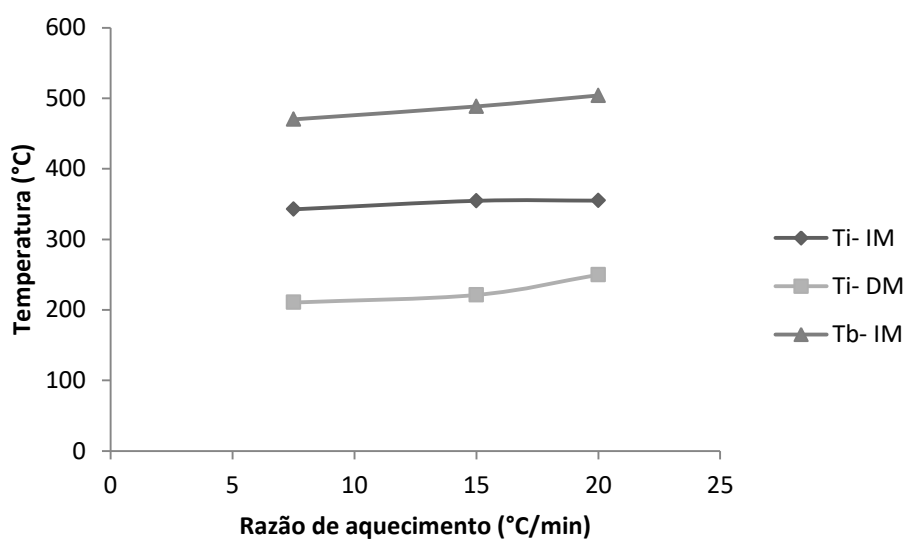
O índice de queima foi utilizado para avaliar o desempenho de combustão da biomassa nas diferentes condições. Quanto maior esse índice, melhor e mais rápido ocorreu o processo de queima da biomassa.

Os valores encontrados para essa biomassa estão maiores do que os encontrados na literatura. Isso pode indicar que o processo de conversão térmica ocorreu de forma rápida e completa.

Sendo assim, mesmo que as temperaturas de queima e ignição sejam consideradas parâmetros essenciais para a obtenção de um bom combustível, seus respectivos índices devem ser considerados. Isto justifica a importância do tempo de ignição, do tempo máximo de pico e da taxa de pico correspondente para avaliar o processo de combustão.

A Fig. 23 mostra a variação das temperaturas de ignição e queima de acordo com várias taxas de aquecimento.

Figura 23 - Temperaturas de Ignição e Queima considerando os métodos de Intersecção e Desvio variando de acordo com diferentes razões de aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros do processo de queima e ignição estudados para a biomassa.

Tabela 13 - Parâmetros característicos do processo de queima e ignição da biomassa

BM	Parâmetros de Combustão				Características de Ignição		Características de Queima	
Razão de aquecimento	DTGmax (%/min)	t _p (min)	t _i (min)	t _b (min)	Ti (°C)	D _i	Tb (°C)	D _b
7,5 °C/min	6,2	55	40	58	432,5	2,32E-03	470,0	2,31E-05
15 °C/min	10,9	29	21	31	354,5	1,16E-02	488,4	2,48E-04
20 °C/min	12,6	22	16	24	354,8	2,82E-02	503,9	6,46E-04

Fonte: Autoria própria. DTGmax: taxa de combustão máxima; t_p: tempo correspondente da taxa de combustão máxima; t_i: tempo de ignição; t_b: tempo de queima; Ti: temperatura de ignição; Tb: temperatura de queima; Di: índice de ignição; Df: índice de queima.

5. Conclusão

O conhecimento da cinética de decomposição térmica da biomassa foi fundamental para o estudo dos processos termoquímicos na conversão da biomassa *Capsicum spp.*. Os modelos cinéticos utilizados nesse estudo são amplamente encontrados na literatura.

O estudo cinético utilizando modelos isoconversionais revelou a dependência da energia de ativação aparente no grau de conversão, a partir da qual foi possível obter uma melhor compreensão do processo de conversão.

Pode-se também concluir que os modelos cinéticos são uma boa forma de avaliar a cinética das biomassas. Os modelos de KAS e OFW permitem uma clara observação das variações da energia de ativação e parâmetros termodinâmicos. Variações muitas vezes causadas pela interação química entre os componentes da amostra.

O uso de diferentes razões de aquecimento auxiliou na compreensão das etapas que ocorrem durante a conversão termoquímica da amostra. O uso de menores razões de aquecimento permitiu uma melhor observação das etapas de conversão.

Capítulo IV: Ensaio de Adsorção

RESUMO

A utilização de resíduos agroindustriais como potenciais adsorventes na remoção de metais pesados da água têm sido amplamente estudados. A maioria dos estudos investiga também o processo de preparação de adsorvente carbonizado. Por outro lado, ainda faltam informações sobre estudos de adsorventes não carbonizados. Neste contexto, a utilização da biomassa seca como adsorvente na remoção de metais tóxicos pode ser uma alternativa simples e barata, auxiliando na minimização dos problemas de poluição urbana e ambiental gerados pela disposição destes resíduos, bem como diminuir os custos no tratamento de efluentes provenientes de pequenas indústrias. A presença de metais pesados no ambiente aquático é problemática devido a sua toxicidade e não biodegradabilidade. O trabalho considerou as isothermas de Langmuir e Freundlich, bem como, os modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem. Os metais removidos foram o Cromo e Cádmio, em uma concentração de 2 mg/L, numa solução em temperatura de 21°C e pH 3 e 8. O modelo Pseudo-Segunda Ordem foi o mais adequado para a adsorção dos metais. Já a isoterma que mais se adequou ao processo de adsorção foi a de Langmuir. A biomassa seca e o biocarvão de 350 °C foram efetivos na remoção de Cádmio e Cromo.

Palavras-chave: Metais pesados. Langmuir. Freundlich. Modelos Cinéticos. Adsorventes.

Chapter IV: Adsorption Tests

ABSTRACT

The use of various agroindustrial residues as potential adsorbents in the removal of heavy metals from water has been studied. Most studies investigate the process of preparation of carbonized biosorbent. On the other hand, few researchers have been dedicated to the study of non-carbonized adsorbents. In this context, the use of biomass as adsorbent in the removal of toxic metals is a inexpensive and simple alternative to minimize the problems of urban and environmental pollution generated by the disposal of these wastes, as well as to reduce costs in the treatment of effluents from small industries. The presence of heavy metals in the aquatic environment is a major problem due to toxicity and not being a biodegradable material. The work considered the isotherms of Langmuir and Freundlich, as well as, the kinetic models of Pseudo-first and Pseudo-second order. The metals removed were Chromium and Cadmium at a concentration of 2 mg / L in a solution at 21°C and pH 3 and 8. The Pseudo-Second Order model was the most suitable for the adsorption of metals. However, the isotherm that best suited the adsorption process was that of Langmuir. The dry biomass and the biomass of 350 °C were effective in the removal of Cadmium and Chromium.

Keywords: Heavy Metals. Langmuir. Freundlich. Kinetic Models. Adsorbents.

1. Introdução

Atividades antropogênicas, tais como, descarga de esgotos industriais e domésticos e utilização extensa de fertilizantes na agricultura têm sido os responsáveis pela contaminação de rios, lagos e mananciais, provocando degradação de diversos corpos d'água (BRANDAO; DOMINGOS, 2006).

A remoção de poluentes de soluções aquosas utilizando métodos convencionais vem apresentando diversos problemas, como baixa eficiência, custos elevados e geração de resíduos tóxicos. Diante disso, produtos alternativos, baratos e mais eficientes estão sendo amplamente investigados por cientistas em vários países do mundo (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013; ZHONG et al., 2012).

Sendo assim, a retirada de contaminantes de soluções aquosas, tem sido realizada por um método que vem sendo amplamente utilizado, que é a adsorção por materiais adsorventes, ou seja, a utilização de um material capaz de reter íons ou moléculas dos contaminantes em sua superfície (VIEIRA et al., 2011).

Segundo (ALVES, 2007; COSTA, 2010) o processo de adsorção é um processo de transferência de massa. Sendo assim, o contaminante (adsorvato) é transferido para a superfície de um sólido poroso, biomassa ou biocarvão, que também são chamados de adsorventes. Existem dois tipos de adsorção, química, que envolve reações químicas e físicas envolvendo somente forças físicas.

Em geral, a cinética de adsorção é rápida logo no início, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa e ser seguida por uma lenta adsorção na superfície interna do adsorvente (ULLAH et al., 2013).

Com isso, o estudo do processo de adsorção de metais pode considerar os uso de diversos modelos cinéticos, entre eles, os mais conhecidos são as Isotermas de Langmuir e Freundlich, bem como os Modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem (KUMAR; SIVANESAN, 2006; VASANTH KUMAR; SIVANESAN; RAMAMURTHI, 2005).

Os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção são considerados no estudo cinético para a interpretação dos dados experimentais, devido à facilidade de transformar estas equações em equações lineares e consequentemente, estimar graficamente os parâmetros (GUPTA et al., 2003).

Essas informações cinéticas do processo auxiliam na compreensão da natureza das etapas determinantes da velocidade das reações, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato (BONATTO, 2013). Sendo assim, o processo de adsorção utilizando *Capsicum* como adsorvente de metais se torna atraente por causa do baixo custo, abundância de biomassa e de suas características adsorptivas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Adsorção

Atualmente têm sido realizados esforços para encontrar novas aplicações economicamente viáveis para resíduos agroindustriais.

O processo de adsorção é atualmente reconhecido como um fenômeno significativo na maioria dos processos físicos, químicos e biológicos da natureza. A adsorção em sólidos, particularmente em biomassa, é uma operação amplamente utilizada para a purificação de águas e águas residuárias (WISZNIEWSKI et al., 2006).

A adsorção é a interação do soluto da fase líquida com a superfície das partículas da fase sólida. A grande vantagem da adsorção sobre as outras formas de remoção de metais é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2004).

A utilização do resíduo de *Capsicum* como adsorbente para remover metais da água tem se tornado interessante, devido à abundância e o baixo custo deste material.

2.2. Metais Potencialmente Tóxicos

Atualmente, considerando que nossa economia depende largamente de produtos industrializados e colheitas produtivas, dejetos industriais e agrícolas tornaram-se um grande problema para a saúde humana e do ambiente. A poluição

ambiental causada por resíduos de metais potencialmente tóxicos é de extrema relevância devido ao seu amplo uso em indústrias e agricultura, sendo que muitos desses efluentes são lançados sem qualquer tratamento prévio (DEMIRBAS, 2008, 2009; INYANG et al., 2012).

Esses metais são poluentes inorgânicos, abundantes e persistentes. Devido a sua não degradação, elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações e à facilidade com que se incorporam nas cadeias alimentares e nos organismos, são tratados como poluentes extremamente prejudiciais (INYANG et al., 2012).

Os perigos de contaminações por metais pesados na água não se restringem apenas ao consumo direto dessa água contaminada, mas também às consequências diretas na cadeia alimentar quando nos referimos a tóxicos bioacumulativos (JENNER; TIMBRELL, 1995).

Portanto, a exposição a metais ou a misturas de metalóides tem particular interesse no estado de saúde de animais e humanos e de um ponto de vista de saúde pública, sendo alvo de atenção de pesquisadores, pois são compostos que se encontram em 95% dos resíduos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010)

O uso de adsorventes tem sido cada vez mais comum para a remoção de metais pesados da água (DEMIRBAS, 2008, 2009).

2.3. Espectrômetro de Emissão óptica com plasma induzido acoplado

A escolha da técnica analítica adequada para a determinação de elementos metálicos depende de vários fatores: preparo de amostra, limite de detecção, precisão, exatidão, faixa de concentração, interferências e tempo de análise.

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP OES) é uma técnica bem estabelecida e bastante utilizada em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento para a determinação de baixas concentrações de metais (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008; PETRY, 2005).

2.4. Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas e descreve o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais a respeito do processo de adsorção (ANTONIO; IHA; SUÁREZ-IHA, 2007; GARCIA; GAUBEUR, 2011).

Diante de inúmeras modelagens matemáticas propostas, ou simulações em programas computacionais, grande parte dos estudos aplicam ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem, enquanto outros se ajustam principalmente aos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intra partícula (AZIZIAN, 2004).

O trabalho utilizou os dados experimentais da cinética de adsorção de acordo com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999).

Para isto foram utilizadas as Equações de Lagergren de primeira ordem (Equação 22) e segunda ordem (Equação 23) (HO; MCKAY, 1999; SOUSA et al., 2007; SPINELLI et al., 2005).

2.5. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção indicam como as moléculas de adsorbatos se distribuem entre as fases líquida e sólida durante o estado de equilíbrio do processo. Sendo assim, o estudo de diferentes modelos isotérmicos é de extrema importância para a determinação de um modelo mais adequado para a execução desse trabalho (ALOTHMAN et al., 2014; CHANG; CHANG, 2001).

3. Materiais e Métodos

3.1. Testes de Adsorção

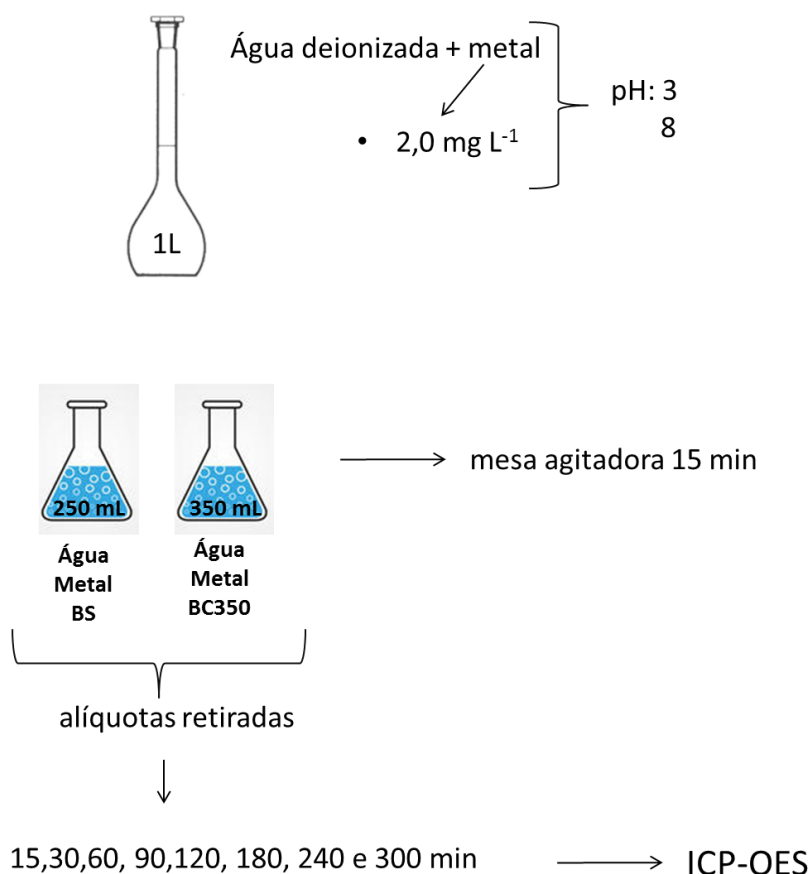
Soluções com concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo e cádmio, foram preparadas com solução padrão Specsol com pureza de 99%, utilizando água deionizada. Essa concentração de metais está acima do permitido para as condições e padrões de lançamento em corpos hídricos (CONAMA, 2011)

A solução de 1L foi dividida em quatro balões volumétricos com 250 mL cada, onde foram adicionados 0,2 g de biocarvão e biomassa seca e agitadas em uma mesa agitadora a 150 rpm por 15 minutos, a 21 °C em pH 3 e 8. A variação de pH estudada está de acordo com a variação considerada pela Resolução CONAMA 430 (CONAMA, 2011).

A solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo Unifil, com filtração rápida e tempo médio de 140 segundos em $12,5 \pm 0,10$ cm de diâmetro. Após filtração o filtrado foi analisado no espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado - ICP-OES (Agilent Technologies 700). Os tempos de contato de 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos foram estudados.

A Figura 24, mostra como foi realizado o teste de adsorção dos metais Cromo e Cádmio.

Figura 24 - Testes de adsorção de contaminante inorgânico.



Fonte: Autoria própria.

3.2. Modelo cinético de Pseudo-Primeira ordem

O estudo cinético utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem considerou a Equação 22:

$$\text{Log } (Q_e - Q_t) = \log Q_t - \frac{K_1}{2,303} t \quad (22)$$

Onde Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}); Q_t é a captação no tempo t (mg g^{-1}); K_1 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo- primeira ordem ($1.\text{min}^{-1}$).

Se os dados se ajustam a este modelo, um gráfico $\ln (Q_e - Q_t)$ versus t deve fornecer uma reta com coeficiente angular $-K_1$ e coeficiente linear $\ln Q_e$ (ULLAH et al., 2013).

3.3. Modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem

O estudo cinético utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem considerou a Equação 23:

$$t/Q_t = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (23)$$

Onde, K_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($1.\text{min}^{-1}$), Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) e Q_t é a captação no tempo t (mg g^{-1}).

Se a cinética de pseudo-segunda ordem for a mais ajustável, um gráfico (t/Q_t) versus t deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear $(1/K_2 Q_e^2)$ e coeficiente angular $(1/Q_e)$. O valor da constante (K_2) é obtido através do coeficiente linear da reta (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003).

3.4. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção utilizadas nesse trabalho foram os modelos de Langmuir e Freundlich. Esses modelos de isotermas de adsorção consideram a Equação 24 para calcular a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio.

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (24)$$

Onde, Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}); C_i é a concentração inicial (mg L^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume da solução (L) e W é a massa de adsorvente (g).

3.4.1. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considerou a Equação 25 e sua forma linearizada, Equação 26.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (25)$$

Linearizada:

$$\log Q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n_F} \right) \log C_e \quad (26)$$

Onde, K_f é a constante de Freundlich (mg g^{-1}); Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg L^{-1}) e $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade.

O K_f está relacionado à energia de ligação e deve-se considerar que, se o valor de $n_F = 1$, o processo de adsorção é linear; $n_F < 1$, o processo é químico e se $n_F > 1$, o processo de adsorção é favoravelmente físico (CRINI, 2005).

3.4.2. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir considerou a Equação 27 e sua forma linearizada, Equação 28.

$$Q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (27)$$

Linearizada:

$$1/Q_e = \left(\frac{1}{K_a Q_m} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \quad (28)$$

Onde, Q_e é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); Q_m é capacidade máxima adsorção da monocamada (mg.g^{-1}); K_a é constante de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção (mg^{-1}) e C_e é concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

Os valores das constantes K_a e Q_m foram obtidos da curva de $1/Q_e$ versus $1/C_e$, através da equação da reta respectivamente, pelos coeficientes angular e linear (CRINI, 2005; KANNAN; SUNDARAM, 2001).

Para Langmuir, as condições essenciais da isoterma são representadas pelo fator de separação, conforme a Equação 29.

$$R_l = \frac{1}{1 + K_a Q_m} \quad (29)$$

Onde K_a é a constante de Langmuir; Q_m é a capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg g^{-1}) e R_L indica o tipo de isoterma.

Sabendo-se que se $R_L = 0$, o processo de adsorção é irreversível; se $0 < R_L < 1$, o processo de adsorção é favorável; se $R_L = 1$, o processo de adsorção é linear e

se $RL > 1$, a adsorção é desfavorável. Dessa forma, os valores de Freundlich e Langmuir foram obtidos respectivamente, da correlação linear entre os valores de $\log Q_e$ versus $\log C_e$ e $1/Q_e$ versus C_e (KANNAN; SUNDARAM, 2001).

4. Resultados

4.1. Ensaio de Adsorção

A compreensão do mecanismo de adsorção foi imprescindível para entender seu processo, que possui diferentes formas de difusão. O processo de adsorção foi diretamente relacionado com o processo de conversão térmica da biomassa, pois o processo de pirólise promoveu um rearranjo dos átomos de carbono, aumentando a porosidade do material, e proporcionando a melhoria nas propriedades químicas, principalmente pelo aumento da área superficial resultando em aumento da capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes.

Os valores de pH (3 e 8) foram escolhidos, pois, geralmente nesses valores ou próximos a eles que ocorrem os principais estágios de adsorção, independente da temperatura.

Os resultados do processo de adsorção de metais mostraram um comportamento favorável e foi possível observar melhores valores de adsorção pela biomassa e biocarvão 350 °C e em pH mais elevado. Isso sugere que a BS e os biocarvões possuem em suas superfícies, grupos funcionais fortemente dependentes do pH. Neste caso, o pH da solução foi um parâmetro importante para entender esse processo de adsorção, pois, o aumento da remoção de metal à medida que o pH aumentou pode ser explicado pela diminuição na competição entre íons e metais nos sítios ativos e também pela diminuição da carga positiva na superfície adsorvente.

A menor adsorção de metal em pH mais baixo foi possivelmente causada pela presença de hidrogênio competindo com íons metálicos, impedindo-os de se aproximarem dos sítios de ligações presentes no adsorvente. A influência do pH na adsorção também indica que o processo varia de acordo com as características da biomassa e biocarvão utilizados como adsorventes.

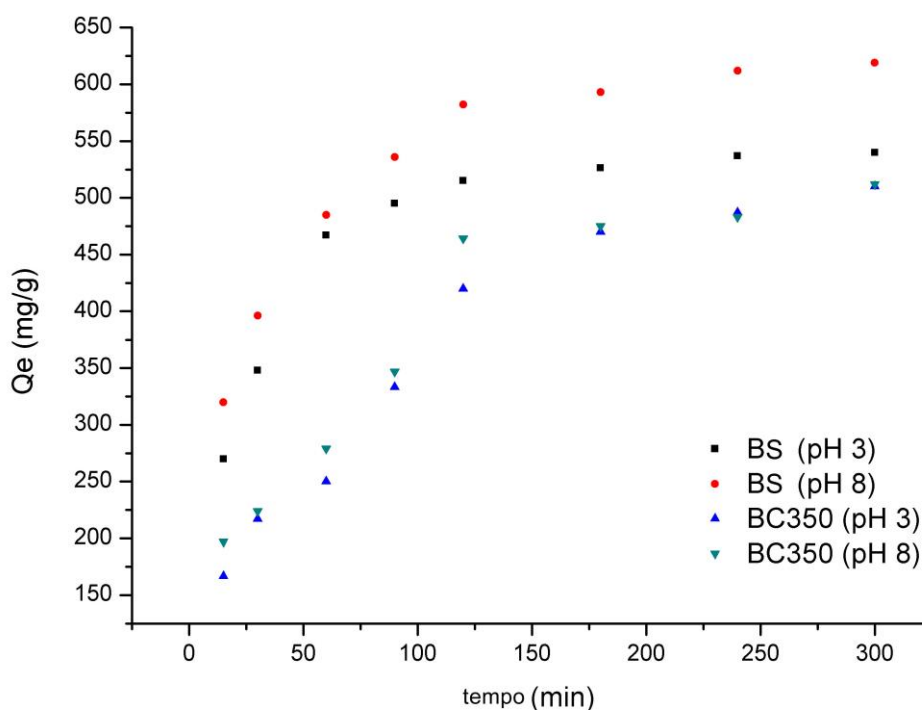
A adsorção desses metais pela BS é maior a pH 3 e isso pode ter sido causado devido à elevada concentração e mobilidade de íons H^+ que são

preferencialmente adsorvidos em comparação com íons Cr^{3+} e Cd^{2+} . Uma maior quantidade de sítios ativos presentes na BS também podem ter sido responsáveis por esses melhores resultados.

Após 90 min não foi observada alteração significativa na concentração de equilíbrio e isso possivelmente representa a saturação desses sítios ativos presentes nos adsorventes.

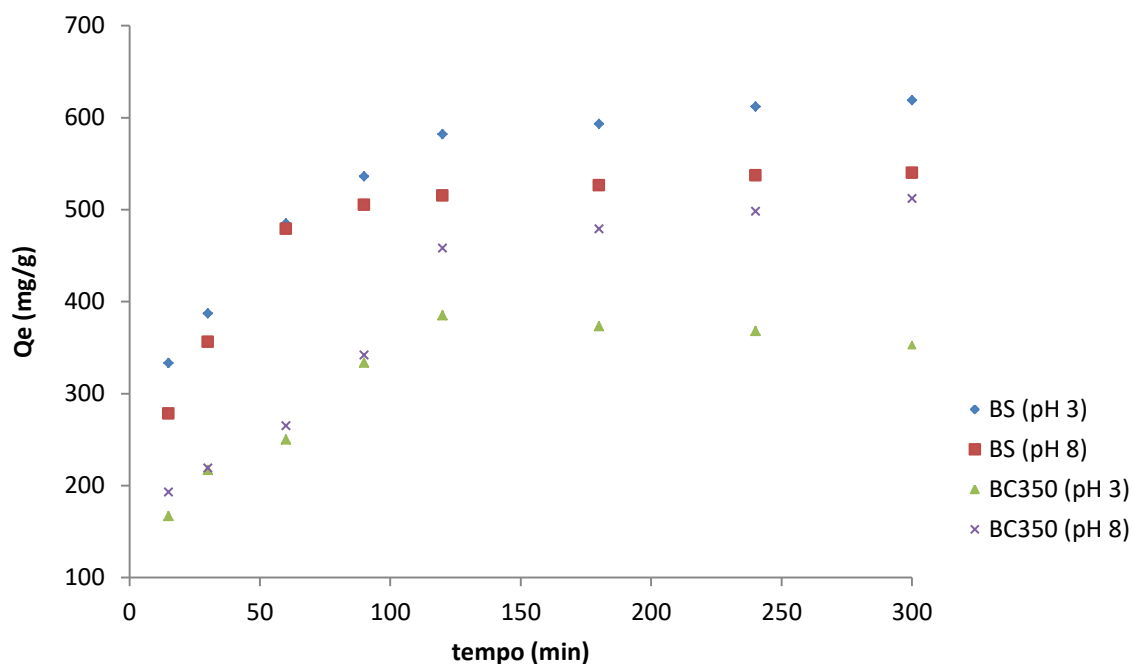
As curvas de remoção de metal para Cr^{3+} são dadas na Figura 25 e Cd^{2+} na Figura 26.

Figura 25 - Cinética de Adsorção do Cromo pela BS e BC350 em pH 3 e 8 em uma concentração de [2 mg/L] e temperatura constante (21°C).



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Cinética de Adsorção do Cádmiu pela BS e BC350 em pH 3 e 8, concentração de [2 mg/L] e temperatura constante (21°C).



Fonte: Autoria própria.

4.2. Cinética de Adsorção

Os resultados sugerem que a cinética de adsorção do metal cromo é melhor representada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Portanto, a adsorção de Cr foi um processo de adsorção química, em monocamadas.

O processo sugere também que, além da grande quantidade de troca iônica, a estrutura porosa foi um fator importante nesse processo. Indicando que a velocidade de adsorção foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

Na Tabela 14 é possível observar o Modelo Cinético de Pseudo-Segunda e Primeira Ordem para adsorção do metal Cromo em concentração de [2mg/L] e pH 3 e 8.

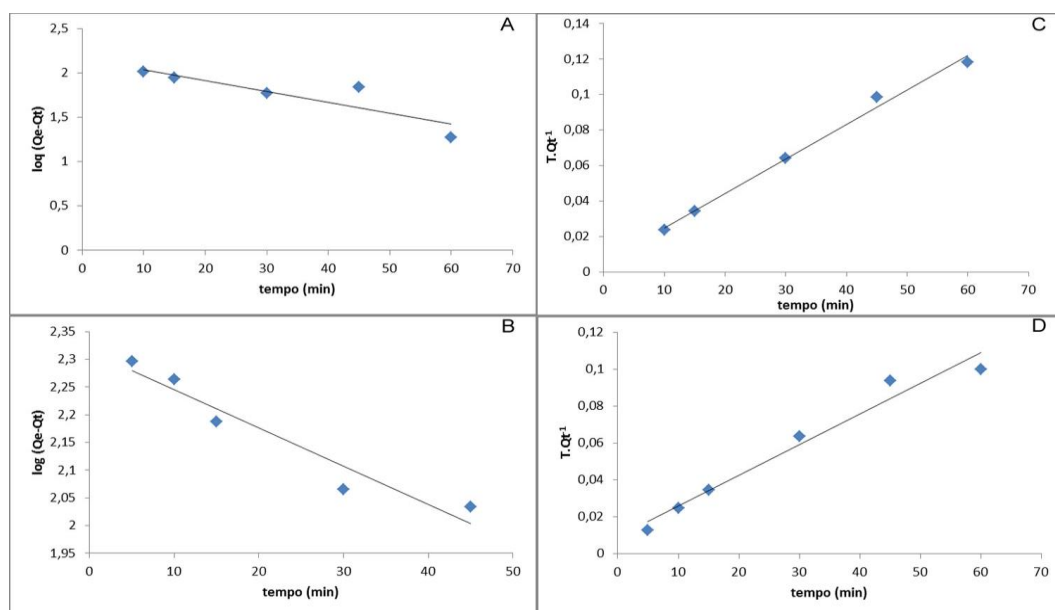
Tabela 14 - Modelos cinéticos de Pseudo-segunda e Pseudo-primeira Ordem em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de cromo

		Pseudo-Segunda Ordem			Pseudo-Primeira Ordem		
pH 3							
Concentração	Amostras	Q _e	K ₂	R ²	Q _e	K ₁	R ²
2.0 mg/L	BS	5,26E+02	6,45E-04	0,99	5,26E+02	2,83E-02	0,76
	BC350	8,33E+02	7,74E-05	0,89	8,33E+02	2,76E-02	0,87
		Pseudo-Segunda Ordem			Pseudo-Primeira Ordem		
pH 8							
		Q _e	K ₂	R ²	Q _e	K ₁	R ²
	BS	5,88E+02	3,18E-04	0,96	5,88E+02	1,59E-02	0,92
	BC350	6,67E+02	2,88E-04	0,99	6,67E+02	3,55E-02	0,81

Fonte: Autoria própria.

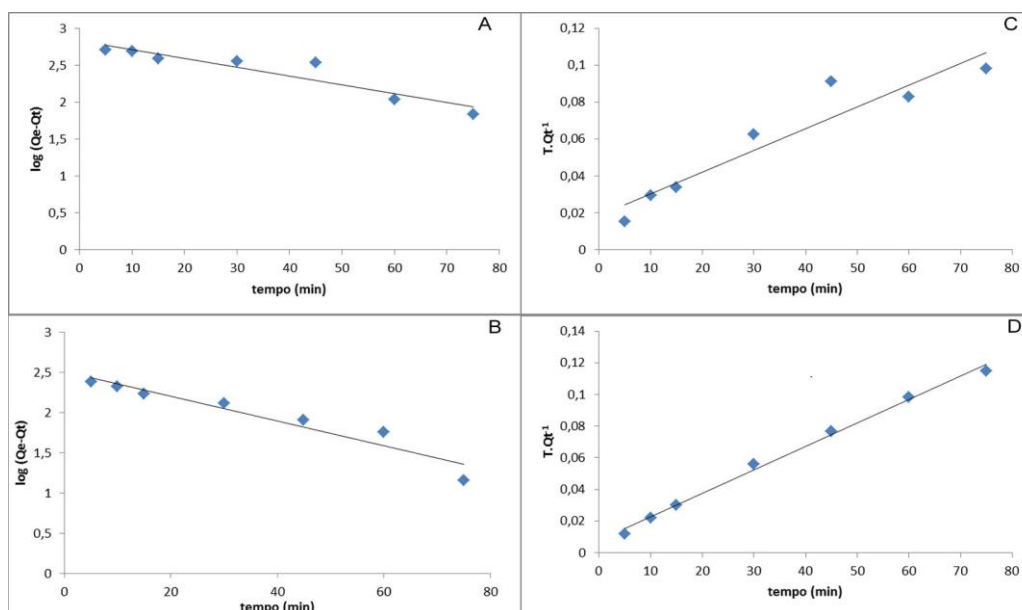
A validade destes modelos pode ser checada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo da pseudo primeira-ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo segunda-ordem, para a adsorção do Cromo pela BS e BC350, apresentados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cromo.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cromo.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 15 é possível observar o Modelo Cinético de Pseudo-Segunda e Primeira Ordem para adsorção do metal Cádmio em concentração de [2mg/L] e pH 3 e 8.

Tabela 15 - Modelos cinéticos de Pseudo-segunda e Pseudo-primeira Ordem em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de Cádmio

		Pseudo-Segunda Ordem			Pseudo-Primeira Ordem		
pH 3							
Concentração	Amostras	Q _e	K ₂	R ²	Q _e	K ₁	R ²
2.0 mg/L	BS	6,25E+02	3,32E-04	0,97	6,25E+02	3,39E-02	0,94
	BC350	1,25E+04	2,13E-06	0,89	1,25E+04	8,98E-03	0,74
		Pseudo-Segunda Ordem			Pseudo-Primeira Ordem		
pH 8							
		Q _e	K ₂	R ²	Q _e	K ₁	R ²
	BS	7,14E+02	1,50E-04	0,96	7,14E+02	2,88E-02	0,81
	BC350	5,56E+02	7,90E-04	0,99	5,56E+02	3,66E-02	0,92

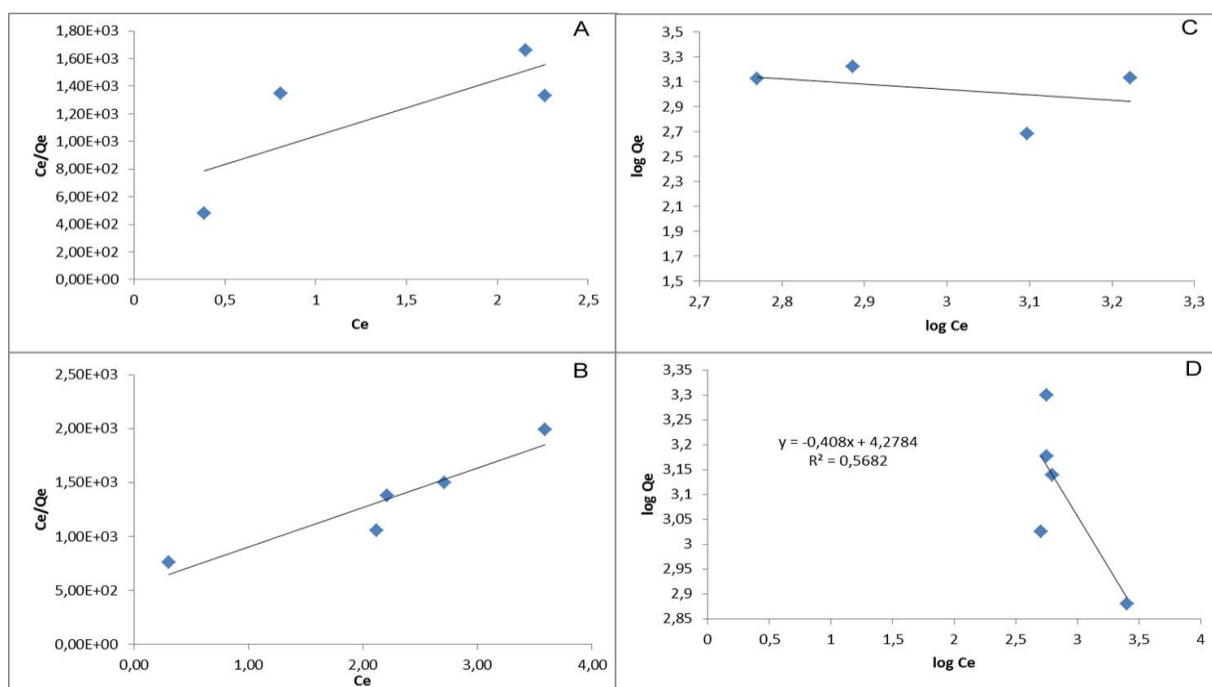
Fonte: Autoria própria.

Os coeficientes de correlação para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R^2) para o metal Cádmio, também foram maiores (0,97 e 0,89 a pH 3 e 0,96 e 0,99 a pH 8) do que os do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (R^2) (0,94 e 0,74 a pH 3 e 0,81 e 0,92 a pH 8).

Portanto, o processo de adsorção desse metal também ocorre de forma química, ou seja, durante o processo de adsorção do Cádmio também houve uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido, alterando a estrutura da molécula adsorvida. Uma vez que ocorre a formação de ligações químicas, esse processo é considerado exotérmico e irreversível.

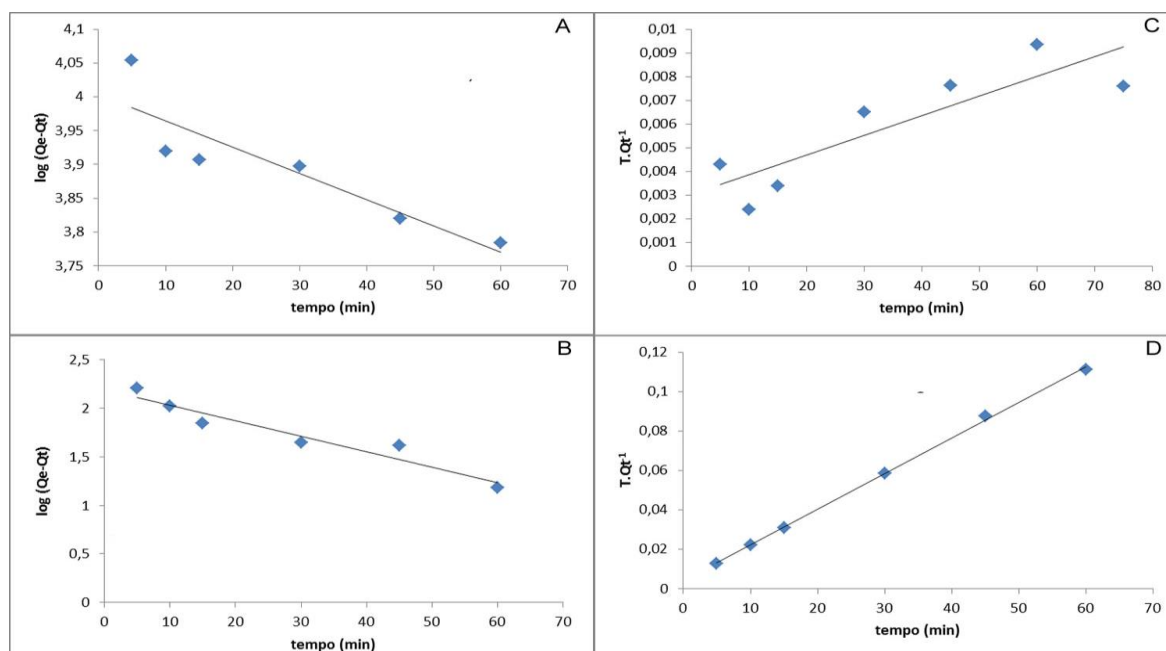
A validade destes modelos pode ser checada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo da pseudo-primeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo segunda-ordem, para a biomassa seca e BC350, apresentados nas Figuras 29 e 30.

Figura 29 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cádmio.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Regressões lineares empregando modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem em pH 3 (A) e 8 (B) e Pseudo-segunda ordem em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cádmiu.



Fonte: Autoria própria.

O modelo de Pseudo-Segunda Ordem foi o mais adequado para a adsorção dos metais Cromo e Cádmiu, apresentando R^2 entre 0,89 e 0,99. Porém, comparando a adsorção da BS com a adsorção do BC350, nota-se que em pH 3, o processo foi mais eficiente quando utilizado a BS e em pH 8, a adsorção foi melhor quando utilizado o BC350.

Essa variação evidencia a importância do pH e das propriedades do adsorvente durante o processo de adsorção desses metais. A solução ácida (pH 3) proporciona maior concentração de íons H^+ livres na solução. Afetando assim, o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes tanto no adsorvente, como no adsorvato, influenciando em suas interações.

Conforme o pH aumenta, esta concentração tendeu a diminuir. Dessa forma, o processo de troca iônica entre o BC350 e os metais, possivelmente apresentou uma maior competição entre os íons H^+ e os metais de transição adsorvidos, dificultando todo o processo.

Ainda nesse contexto, com o aumento do pH, também é possível ocorrer a maior concentração de complexos, que surgem com a substituição das moléculas de água por ligantes inorgânicos. Estas estruturas tendem a serem maiores e menos solúveis, interferindo, portanto, no processo de troca iônica.

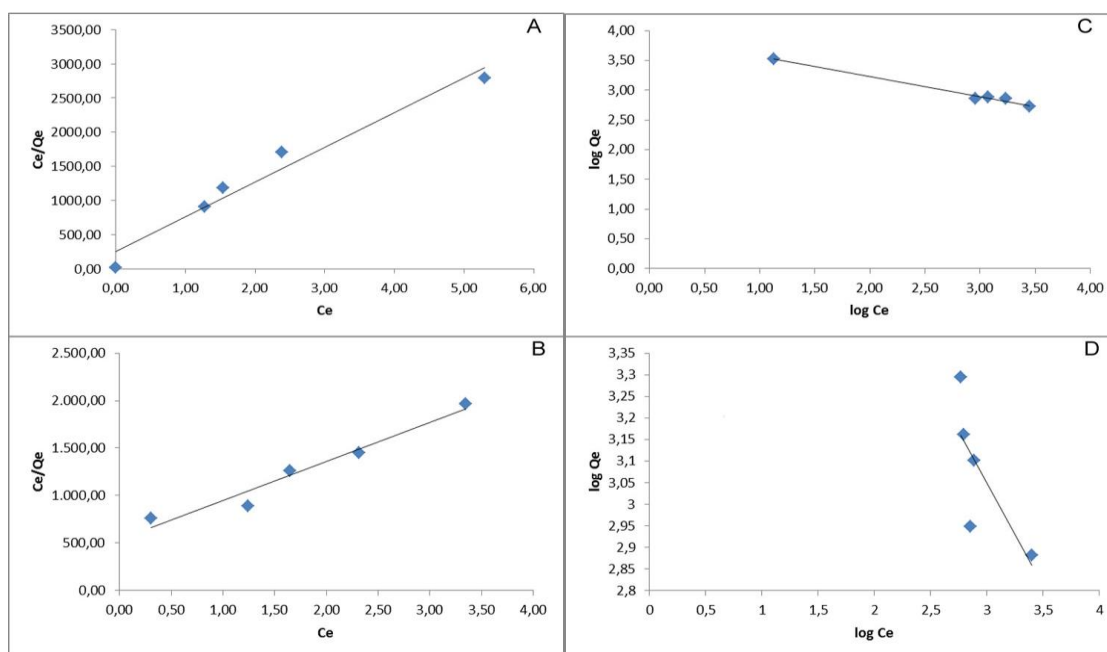
A influência do pH no processo de adsorção pode estar relacionado às diferentes propriedades dos adsorventes. Fazendo com que o processo de pirólise seja responsável pela alteração desses sítios ativos.

4.3. Isotermas de Adsorção

Isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados para entender os processos de adsorção e entender como ocorre o processo isotérmico de adsorção de metais. O processo de adsorção foi dependente da biomassa utilizada, apresentando diferentes comportamentos de acordo com a BS e o BC350. Isso acontece, pois, há na BS e BC350 grande área superficial e uma elevada capacidade de troca catiônica, devido à natureza de seus grupos funcionais de superfície.

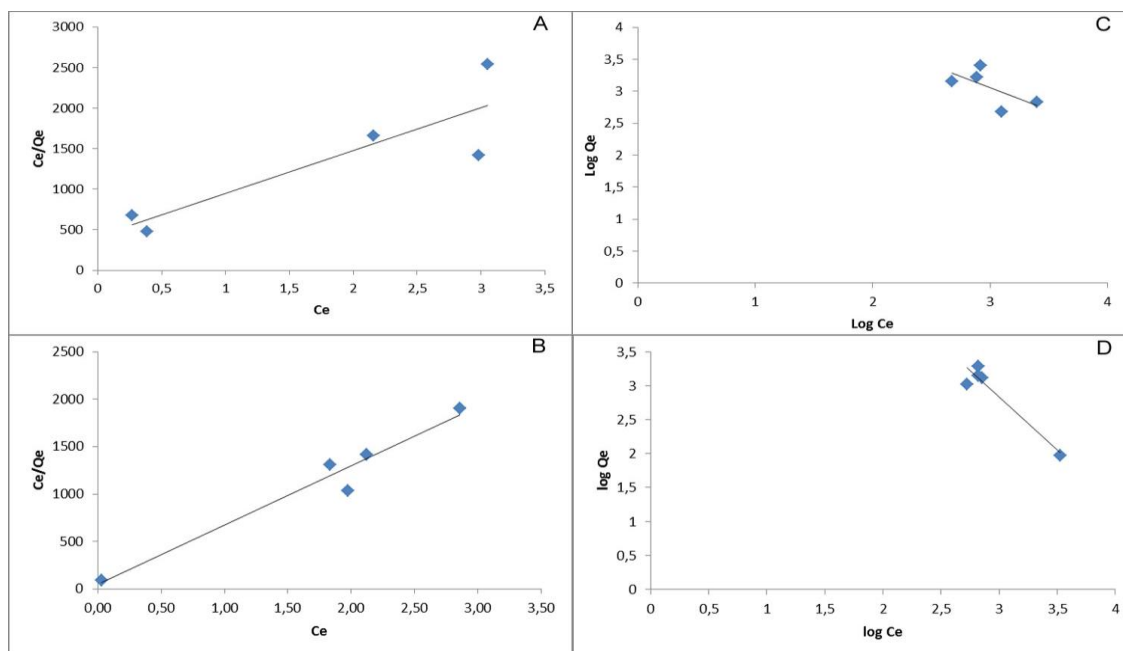
Além disso, a elevada afinidade entre o metal e a biomassa, determinou a formação de uma isoterma de adsorção caracterizada pela forte adsorção inicial do metal pela superfície do adsorvente. Nas Figuras 31 - 34 podem ser observadas as regressões lineares calculadas para as Isotermas de Langmuir e Freundlich, em pH 3 e 8, para os metais Cromo e Cádmio, respectivamente.

Figura 31 - Regressões lineares empregando as isotermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cromo.



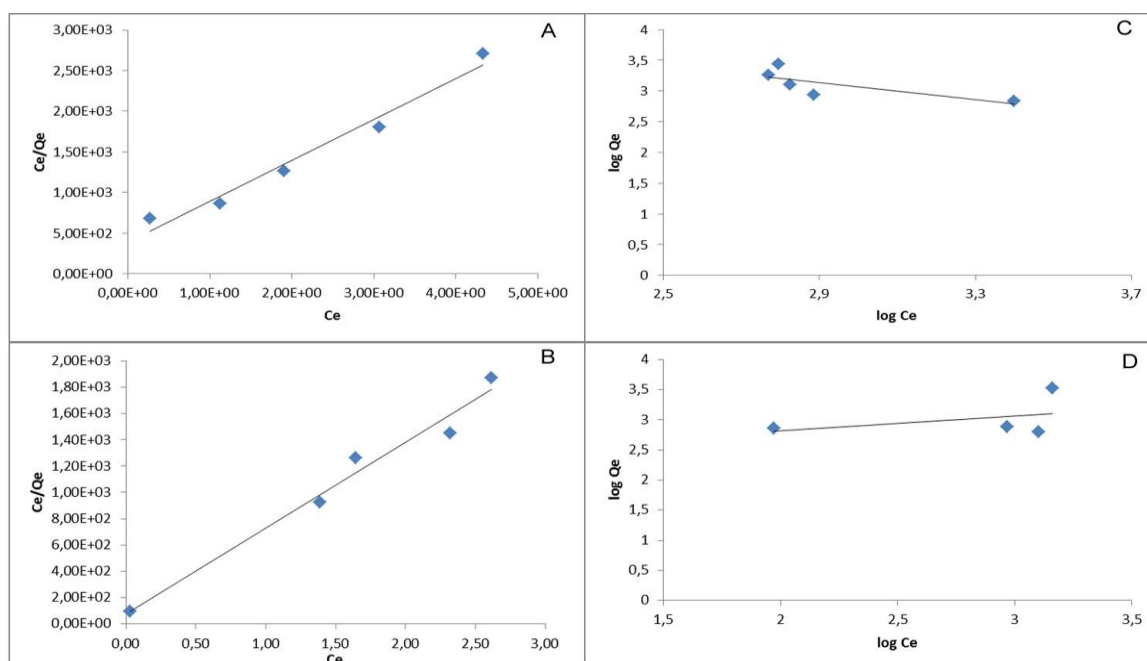
Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Regressões lineares empregando as isothermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cromo.



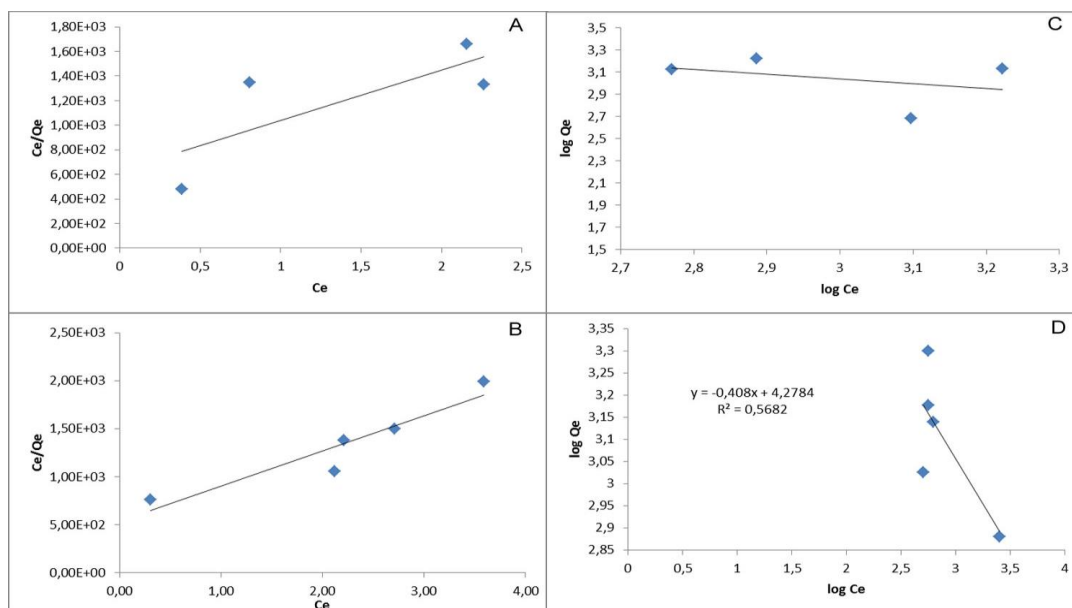
Fonte: Autoria própria.

Figura 33 - Regressões lineares empregando as isothermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BS e concentração [2mg/L] de Cádmiio.



Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Regressões lineares empregando as isotermas de Langmuir em pH 3 (A) e 8 (B) e Freundlich em pH 3 (C) e 8 (D) para BC350 e concentração [2mg/L] de Cádmiu.



Fonte: Autoria própria.

Os baixos valores de R^2 obtidos para Freundlich sugerem que o processo de adsorção está de acordo com a Isoterma de Langmuir. Isso se deve ao fato da correlação entre os coeficientes (R_L^2) de Langmuir serem maiores em relação ao modelo de Freundlich (R_F^2). O melhor ajuste à isoterma de Lagmuir permite supor que a superfície do adsorvente possui sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupa um único sítio, formando uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente.

Para a biomassa seca, os coeficientes de correlação (R_L^2) da equação linearizada de Langmuir foram 0,99 e 1,00 para o pH 3 e 8, respectivamente. Para a isoterma de Freundlich (R_F^2) esses valores foram 0,46 e 0,33. A capacidade de adsorção de cromo foi melhor em pH 8 e pela biomassa seca. Nas mesmas condições, o BC350 teve resultados satisfatórios, porém, inferiores aos da biomassa.

As Tabelas 16 e 17, mostram as isotermas de Langmuir e Freundlich para a BS e BC350, em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L], para os metais Cromo e Cádmio, respectivamente.

Tabela 16 - Isotermas de Langmuir e Freundlich em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de Cromo, para BS e BC350

Langmuir				Freundlich		
pH 3						
	R ²	Qm	RI	R ²	n _f	K _f
BS	0,96	3,20E-03	0,99	0,95	2,56E-01	0,46
BC350	0,76	2,40E-03	0,99	0,4	1,94E-01	0,20
pH 8						
	R ²	Qm	RI	R ²	n _f	K _f
BS	0,96	1,86E-03	1,00	0,91	2,23E-01	0,33
BC350	0,95	1,99E-02	0,99	0,33	1,33E-01	0,03

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 - Isotermas de Langmuir e Freundlich em pH 3 e 8 e concentração [2mg/L] de cádmio, para BS e BC350

Langmuir				Freundlich		
pH 3						
	R ²	Qm	RI	R ²	n _f	K _f
Bm	0,97	2,50E-03	0,99	0,55	1,95E-01	0,21
BC350	0,58	1,50E-03	0,99	0,13	2,30E-01	0,36
pH 8						
	R ²	Qm	RI	R ²	n _f	RI
Bm	0,97	1,33E-02	1,00	0,56	2,33E-01	0,57
BC350	0,89	1,80E-03	0,99	0,16	4,29E-01	0,39

Fonte: Autoria própria.

5. Conclusão

A biomassa utilizada como adsorvente apresentou uma capacidade de adsorção significativa, assim como o BC350. A presença de poros internos aos poros principais pode ter contribuído para um melhor resultado de adsorção de metais.

A eficiência do processo de adsorção foi constatada pela Isoterma de Langmuir e pelo Modelo Cinético de Pseudo-segunda ordem.

A remoção de contaminantes mostrou-se rápida no início do processo, tornando-se mais lenta com o aumento no tempo de contato.

Dessa forma, concluiu-se que o mecanismo de remoção pode ser descrito pela migração do metal da solução para a superfície adsorvente, difusão do contaminante através da camada superficial de adsorção limitante, bioadsorção do metal pelos sítios ativos da superfície adsorvente e propagação intraparticular do metal nos poros adsorventes.

Discussão Final

O estudo realizado tem um caráter exploratório e as análises apresentadas neste trabalho podem ser aprofundadas em vários aspectos em outras pesquisas. No entanto, acredita-se ter contribuído para uma maior compreensão do processo de reaproveitamento de resíduos orgânicos.

A pimenta vermelha constitui uma fonte de biomassa no Brasil e em outros países produtores. Seu uso permite um grande número de benefícios econômicos, ambientais e sociais.

O processo de reaproveitamento de resíduos não representa a solução para todos os problemas e necessidades ambientais. Mas deve ser entendido como uma alternativa de um conjunto de ações articuladas na busca da consolidação das fontes de energia renováveis.

Ao contrário do que é observado em outras fontes de biomassa, o potencial energético da pimenta ainda não é aproveitado de maneira considerável no Brasil, nem em outros países, o que se deve principalmente a falta de estudos que permitissem selecionar a melhor alternativa para sua utilização.

A partir desse trabalho, observou-se que esse resíduo apresenta características economicamente rentáveis e ambientalmente viáveis, podendo ser utilizada como material para queima para produção de bioenergia, adubo, extração de óleos e resinas, carvão e combustíveis.

Essas propriedades colocam a biomassa em questão no mesmo patamar de biomassas lignocelulósicas, como a madeira e cana-de-açúcar, pois, mesmo que em menor proporção, a pimenta se mostrou efetiva no processo de conversão térmica, bem como, na remoção de metais potencialmente tóxicos presentes na água.

Conclusões Finais

Este trabalho contribuiu para o desenvolvimento de uma nova fonte alternativa de utilização de resíduo, uma vez que, o reaproveitamento do resíduo de pimenta vermelha evita desperdícios e auxilia na minimização de possíveis impactos ambientais.

A contribuição da caracterização da biomassa e seus biocarvões pirolisados em diferentes temperaturas, foi muito significativa para um melhor entendimento do processo pirolítico ocorrido com a biomassa, bem como, das mudanças físico-químicas ocorridas durante o processo de conversão térmica.

Com o trabalho foi possível concluir que a pimenta possui um potencial energético significativo. Concluiu-se também que esse mesmo resíduo apresentou uma capacidade de remoção de metais da água.

O processo de conversão térmica foi efetivo quando se considerou uma temperatura de pirólise de 350 °C, sendo este o carvão de melhor propriedade cinética e mais eficiente na remoção de metais potencialmente tóxicos da água.

Sendo assim, sua aplicação pode trazer benefícios para os pequenos agricultores, que podem lucrar com a disponibilização desses resíduos produzidos ou, até mesmo, com o reaproveitamento deste.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHUMAIDAN, F. S. et al. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. **Fuel**, v. 150, p. 558–564, 2015.

ALMEIDA, P. G. et al. Impactos Ambientais Causados Pela Agricultura E a Pecuária Nas Propriedades São João E Areia Branca , Pombal – PB. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, v. 4, n. 1, p. 34–63, 2010.

ALOTHMAN, Z. A. et al. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics , equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 1148–1158, 2014.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do Tratamento de Efluentes Líquidos contendo Cobre e Chumbo por Adsorção em Carvão Ativado**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2007.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, v. 35, n. 3, p. 17–43, 2010.

ANEEL. Parte II: Fontes Renováveis - Biomassa. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, p. 63–74, 2008.

ANTAL, M. J. Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 3, p. 703–717, 1995.

ANTONIO, P.; IHA, K.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 1, p. 24–28, 2007.

ASTM, A. S. FOR T. AND M. **ASTM D1762-84. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal**ASTM InternationalWest Conshohocken, PA, 2013a.

ASTM, A. S. FOR T. AND M. **ASTM D1102-84. Standard Test Method for Ash in Wood**ASTM InternationalWest Conshohocken, PA, 2013b.

ASTM, A. S. FOR T. AND MA. **ASTM D3175-11: Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke**.ASTM InternationalWest Conshohocken, PA, 2011. Disponível em:

<<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Standard+Test+Method+for+Volatile+Matter+in+the+Analysis+Sample+of+Coal+and+Coke#0>>

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BALOGUN, A. O.; LASODE, O. A.; MCDONALD, A. G. Devolatilisation kinetics and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak). **Bioresource Technology**, v. 156, p. 57–62, 2014.

BARBOSA, R. I. et al. Pimentas do genero *Capsicum* cultivadas em Roraima, Amazonia Brasileira. I. Espécies domesticadas. **Acta Amazonica**, v. 32, n. 2, p. 177–192, 2002.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design and Theory**. [s.l.] Elsevier Inc., 2010. v. 5

BAZZO, G. C.; SILVA, M. A. S. Estudo termoanalítico de comprimidos revestidos contendo captopril através de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, p. 315–322, 2005.

BHAVANAM, A.; SASTRY, R. C. Kinetic study of solid waste pyrolysis using

distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 126–131, 2015.

BIANCHI, O. et al. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 395–400, 2010.

BIZZO, W. A. et al. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 29, p. 589–603, jan. 2014.

BONATTO, I. DA C. **REMOÇÃO DE H₂S ATRAVÉS DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

BOSLAND, P. W.; BARAL, J. B. “Bhut Jolokia” - The world’s hottest known chile pepper is a putative naturally occurring interspecific hybrid. **HortScience**, v. 42, n. 2, p. 222–224, 2007.

BRANCA, C.; BLASI, C. DI. A unified mechanism of the combustion reactions of lignocellulosic fuels. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 58–64, 2013.

BRANDAO, L. H.; DOMINGOS, P. Environmental Factors for Toxics Cyanobacteria Bloom. **Saúde y Ambiente em revista**, v. 1, p. 40–50, 2006.

BREWER, C. E. et al. Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties. **Bioenergy Research**, v. 4, n. 4, p. 312–323, 2011.

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

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.

BROWNELL, H. H.; YU, E. K.; SADDLER, J. N. Steam-explosion pretreatment of

wood: Effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. **Biotechnology and bioengineering**, v. 28, n. 6, p. 792–801, 1986.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 399–403, 2004.

CADORE, S.; MATOSO, É.´; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Quimica Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533–1542, 2008.

CALEGARI, L. et al. Característicasde Algumas Biomassas Usadas na geração de energia no Sul do Brasil. **Renabio - Biomassa & Energia**, v. 2, n. 1, p. 37–46, 2006.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, p. 737–746, 2011.

CEYLAN, S.; KAZAN, D. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 1–5, 2015.

CHANG, S. T.; CHANG, H. T. Comparisons of the photostability of esterified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, n. 1, p. 261–266, 2001.

CHEN, J. et al. Pyrolysis and oxy-fuel combustion characteristics and kinetics of petrochemical wastewater sludge using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 115–123, 2015.

CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 12, p. 2752–61, dez. 2013.

COELHO, M. A. Z. et al. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: produção de enzimas a partir da casca de coco verde. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 19, n. 1, p. 33–42, 2001.

COLOM, X. et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer degradation and stability**, v. 80, n. 3, p. 543–549, 2003.

CONAMA. **Resolução CONAMA 430/2011**Diário Oficial da União, 2011.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

COSTA, A. C. A.; JUNIOR, N. P.; ARANDA, D. A. G. The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 3041–3049, dez. 2010.

COSTA, V. C. DA. **Associação de tratamentos físicos Químicos para remoção de matéria orgânica e cor de chorume e estabilizado produzido no lixão da cidade de Maceió/AL**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2010.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.

DAMARTZIS, T. et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, 2011.

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Teaching experiment of chemometrics for exploratory analysis of edible vegetable oils by mid infrared spectroscopy and principal component analysis: A tutorial, part I. **Quimica Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–

229, 2012.

DEEPA, N. et al. Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 121–129, 2007.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 220–229, 2008.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 1–9, 2009.

DÍAZ, J. et al. Peroxidases and the metabolism of capsaicin in *Capsicum annuum* L. **Phytochemistry Reviews**, v. 3, n. 1–2, p. 141–157, 2004.

DOMENICO, C. I. et al. Caracterização agronômica e pungência em pimenta de cheiro. **Horticultura Brasileira**, v. 30, p. 466–472, 2012.

DROUIN, D. et al. A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. **Scanning**, v. 29, p. 92–101, 2007.

DUMAN, G. et al. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1869–1878, 2011.

DUNG, T. N. B. et al. Food waste to bioenergy via anaerobic processes. **Energy Procedia**, v. 61, p. 307–312, 2014.

DWECK, J. et al. Calcined sludge sintering evaluation by heating microscopy thermal

analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 3, p. 985–989, 2009.

EL-SHOORBAGY, G. A.; EL-ZAHAR, K. M. Oxidative stability of ghee as affected by natural antioxidants extracted from food processing wastes. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 59, n. 2, p. 213–220, dez. 2014.

EPAMIG, E. DE P. A. DE M. G. Cultivo de pimenta. **Informe Agropecuário**, v. 27, n. 235, p. 1–108, 2006.

ESTRADA, B. et al. Capsaicinoids in vegetative organs of capsicum annum l. in Relation to fruiting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 1188–1191, 2002.

EWANICK, S.; BURA, R. The effect of biomass moisture content on bioethanol yields from steam pretreated switchgrass and sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2651–2658, 2011.

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. **Pérdidas y desperdicios de alimentos en América Latina y el Caribe**. Los países de la región avanzan hacia un futuro con menos Pérdidas y Desperdicios de Alimentos. **Anais...**2015

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N.; IFAD, I. F. FOR A. D.; WFP, W. F. P. **The State of Food Insecurity in the World**. International Hunger Targets: taking stock of uneven progress. **Anais...**Roma: 2015Disponível em:
<<http://www.fao.org/3/a4ef2d16-70a7-460a-a9ac-2a65a533269a/i4646e.pdf>>

FARRÉ, X. M. Gestión y tratamiento de residuos agrícolas. **Retema: Revista técnica de medio ambiente**, v. 19, n. 111, p. 62–75, 2006.

FERRARA, F. et al. Pyrolysis of coal, biomass and their blends: Performance assessment by thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 171, p.

433–441, 2014.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; MATHIEU, H. J. Instrumental analysis study of iron species biosorption by Sargassum biomass. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1840–1846, 1999.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos : uma revisão. **Revista EIXO**, v. 2, n. 1, p. 39–52, 2013.

FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 62, n. 4, p. 394–397, 1958.

FREIBAUER, A. et al. **Sustainable food consumption and production in a resource-constrained world**. 3. ed. Belgium: [s.n.].

FURTADO, A. A. L.; DUTRA, A. DE S.; DELIZA, R. Processamento de “Pimenta Dedo-de-Moça” (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) em Conserva. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, p. 3–6, 2006.

GALLEGO, M. R. Oleorresinas de capsicum en la industria alimentaria* Oleoresins of capsicum in food industry. **Lasallista De Investigacion**, v. 3, n. 2, p. 5, 2007.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649–661, 2007.

GARCÍA, C. C. Fruit characteristics, seed production and pollen tube growth in the wild chilli pepper *Capsicum flexuosum*. **Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants**, v. 206, n. 4, p. 334–340, 2011.

GARCIA, S.; GAUBEUR, I. An Anionic Resin Modified by di-2-Pyridyl Ketone

- Salicyloylhydrazone as a New Solid Preconcentration Phase for Copper Determination in Ethanol Fuel Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 501–510, 2011.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray**. New York: [s.n.], v. 10
- GOULART, R. M. M. Desperdício de alimentos : Um problema de saúde pública. **Revista Integração**, v. 14, n. 54, p. 285–288, 2008.
- GU, X. et al. Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the raw/steam exploded poplar wood sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 177–186, 2014.
- GUAN, Y. et al. Co-pyrolysis behaviors of energy grass and lignite. **Energy Conversion and Management**, v. 93, p. 132–140, 2015.
- GUPTA, V. K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. **Water Research**, v. 37, n. 16, p. 4038–4044, 2003.
- GURUNG, T. et al. Impact of environments on the accumulation of capsaicinoids in capsicum spp. **HortScience**, v. 46, n. 12, p. 1576–1581, 2011.
- HEYDARI, M.; RAHMAN, M.; GUPTA, R. Kinetic Study and Thermal Decomposition Behavior of Lignite Coal. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2015, 2015.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- IBGE, I. B. DE G. E E. **Produção Agrícola Municipal: Culturas Temporárias e Permanentes**. Rio de Janeiro, RJ: [s.n.], v. 40

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

IOANNIDOU, O. et al. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 750–762, 2009.

IVANOVA, E. D. Non-Isothermal Degradation Kinetics of Hybrid Copolymers Containing Thermosensitive and Polypeptide Blocks. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 91–98, 2012.

JENNER, A M.; TIMBRELL, J. A. In vitro microsomal metabolism of hydrazine. **Xenobiotica**, v. 25, n. 6, p. 599–609, 1995.

JUNIOR, S. B. et al. Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (*Capsicum* spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Food Research International**, v. 48, n. 1, p. 98–107, 2012.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, 2001.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 5313–5317, 2010.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 1, p. 102, 1956.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil.

Estudos Avançados, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.

KUMAR, A. et al. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 5, p. 460–467, 2008.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 5, p. 1198–1202, 2006.

KUMAR, P. et al. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial and Engineering Chemistry (Analytical Edition)**, p. 3713–3729, 2009.

LEE, J. H. et al. Effect of Gamma-irradiation on Color , Pungency , and Volatiles of Korean Red Pepper Powder. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 8, 2004.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 7141, p. 143–144, 2007.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. x, p. 403–427, 2006.

LEROY, V. et al. Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena. **Thermochimica Acta**, v. 497, n. 1–2, p. 1–6, 2010.

LIU, R.; YU, H.; HUANG, Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. **Cellulose**, v. 12, n. October, p. 25–34, 2005.

LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; ARADAS, M. E. C. Geração Elétrica Em Pequena Escala a Partir Da Gaseificação De Biomassa. **Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural**, p. 1–10, 2004.

LU, J.; CHEN, W. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, p. 49–57, 2015.

MACHADO, A. D. S. et al. Quantificação Por Drx Dos Componentes Carbonosos Presentes No Pó De Balão Do Alto Forno. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 8, p. 254–260, 2011.

MAIA, A. A. D.; MORAIS, L. C. DE. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157–163, 2016.

MATERSKA, M.; PERUCKA, I. Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1750–1756, 2005.

MAZIDA, M. M.; SALLEH, M. M.; OSMAN, H. Analysis of volatile aroma compounds of fresh chilli (*Capsicum annuum*) during stages of maturity using solid phase microextraction (SPME). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 5, p. 427–437, 2005.

ME, E. et al. L13-Combustion kinetics of corncob charcoal and partially demineralized corncob charcoal in the kinetic regime. p. 4962–4970, 2006.

MEDEIROS, A. M. **Capacidade combinatória e potencial agrônômico de híbridos de *Capsicum baccatum* var. pendulum nas condições da região norte fluminense.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF, 2009.

MEDEIROS, M. B. DE; WANDERLEY, P. A.; WANDERLEY, M. J. A. Biofertilizantes Líquidos. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 6, n. 31, p. 38–44, 2003.

MIMMO, T. et al. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 62, n. 0, p. 149–157, 2014.

MINGUEZ-MOSQUERA, M. I.; HORNERO-MENDEZ, D. Separation and quantification of the carotenoid pigments in red peppers (*Capsicum annuum* L.), paprika, and oleoresin by reversed-phase HPLC. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 41, p. 1616–1620, 1993.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, B. **Manual de Hortaliças Não-Convencionais**. 1^a ed. Brasília, DF: [s.n.].

MORAIS, J. P. S.; DE FREITAS ROSA, M.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. In: EMBRAPA ALGODÃO (Ed.). . **EMBRAPA Algodão**. 1. ed. Campina Grande: [s.n.]. p. 54.

MORETTI, C. L. et al. A importância nutricional das hortaliças. **Embrapa Hortaliças**, p. 16, 2012.

MORGADO, I. F. et al. Resíduos agroindustriais prensados como substrato para a produção de mudas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 709–712, 2000.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. DE. Characterization of Sugarcane and Coconut Fibers by Thermal Analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 661–665, 2009.

MOULIN, M. M. **CONSTRUÇÃO DE MAPA GENÉTICO, IDENTIFICAÇÃO DE QTLs ASSOCIADOS A CARACTERES AGRONÔMICOS E DETECÇÃO DE INIBIDORES DE PROTEASE EM *Capsicum baccatum* var. *pendulum***. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2013.

MUELLER, D. et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Multivariate Analysis for Identification of Different Vegetable Oils Used in Biodiesel Production.

Sensors, v. 13, n. 4, p. 4258–4271, 2013.

MUNIR, S. et al. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource technology**, v. 100, n. 3, p. 1413–8, 2009.

MURILLO, R. et al. The application of thermal processes to valorise waste tyre. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 2, p. 143–147, 2006.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 47–58, 2002.

NARDELLI, A. M. B.; GRIFFITH, J. J. Modelo teórico para compreensão do ambientalismo empresarial do setor florestal brasileiro. **Revista Árvore**, v. 27, n. 6, p. 855–869, 2003.

OCHOA-ALEJO, N.; RAMIREZ-MALAGON. In Vitro Chili Pepper Biotechnology Review. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v. 37, p. 701–739, 2001.

OLIVEIRA, A. M. C. Caracterização química, avaliação antioxidante in vitro atividade antifúngica de pimentas do gênero *Capsicum* spp. p. 81, 2011.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - Three independent reactions model Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materialsÐthree independent reactions model. **Fuel**, v. 78, p. 349–358, 1999.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from

aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 211–224, 2003.

PĂCURARIU, C. et al. Non-isothermal crystallization kinetics of some basaltic glass-ceramics containing CaF₂ as nucleation agent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 507–513, 2009.

PADKHO, N. A new design recycle agricultural waste materials for profitable use rice straw and maize husk in wall. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 1113–1118, 2012.

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. Accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 3, p. 909–915, 2000.

PETER, M. Z. **Efeitos da temperatura de secagem sobre fitoquímicos de pimenta (Capsicum baccatum L. var. pendulum)**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS Programa, 2007.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

PINO, J.; SAURI-DUCH, E.; MARBOT, R. Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. **Food Chemistry**, v. 94, n. 3, p. 394–398, 2006.

PINTO, C. M. F.; PINTO, C. L. O.; DONZELES, S. M. L. Pimenta Capsicum: Propriedades Químicas, Nutricionais Farmacológicas E Medicinais E Seu Potencial Para O Pepper Capsicum. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 3, n. 2, p. 108–120, 2013.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812–1822, 1995.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987–998, 1996a.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987–998, 1996b.

RECH, A. U.; BURZKE, A.; GULLO, M. C. **Direito, economia e meio ambiente [recurso eletrônico] : olhares de diversos pesquisadores**. 2.ed ed. Caxias do Sul, RS: EDUCS – Editora da Universidade de Caxias do Sul, 2012.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlim: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2007.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. 1. ed. Brasília-DF: [s.n.].

RIBEIRO, C. S. DA C. et al. **Pimentas Capsicum Embrapa Hortaliças**. Brasília-DF: [s.n.].

RODRIGUES, P. O. et al. Aplicação de técnicas termoanalíticas na caracterização, determinação da pureza e cinética de degradação da Zidovudina (AZT). **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 24, n. 3, p. 383–387, 2005.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 886–892, 2010.

ROY, P. K. et al. Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 4, p. 208–216, 2007.

RÓZ, A. L. DA et al. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p. 810–814, 2015.

SADDAWI, A. et al. Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1274–1282, 2010.

SANTOS, R. M. et al. Pyrolysis of mangaba seed: Production and characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 43–48, 2015.

SANTOS, K. G. DOS. **Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo**. [s.l.] Univesidade Federal de Uberlandia, 2011.

SEO, D. K. et al. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 66–73, 2010.

SHAABAN, A. et al. Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 365–371, 2013.

SHABANI, N.; AKHTARI, S.; SOWLATI, T. Value chain optimization of forest biomass for bioenergy production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 299–311, 2013.

SHARMA, G. P.; PRASAD, S. Effective moisture diffusivity of garlic cloves undergoing microwave-convective drying. **Journal of Food Engineering**, v. 65, p. 609–617, 2004.

SHEN, J. et al. Biomass pyrolysis and combustion integral and differential reaction heats with temperatures using thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 89–98, 2015.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005.

SIEGEL, S. M.; GALUN, M.; SIEGEL, B. Z. Filamentous fungi as metal biosorbents: a review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 53, p. 335–344, 1990.

SILVA, A. R. DA et al. Avaliação do coeficiente de variação experimental para caracteres de frutos de pimenteiras. **Revista Ceres**, v. 58, n. 2, p. 168–171, 2012.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. [s.l: s.n.].

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, 2012.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca do coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153–1157, 2007.

SPEIGHT, J. **Handbook of Coal Analysis**. New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC., 2005.

SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, p. 218–223, 2005.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: Adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 61, n. 3, p. 347–352, 2004.

SRIVASTAVA, S.; THAKUR, I. S. Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium (VI). **Current Microbiology**, v. 53, n. 3, p. 232–237, 2006.

SUDRÉ, C. P. et al. Genetic variability in domesticated *Capsicum* spp as assessed by morphological and agronomic data in mixed statistical analysis. **Genetics and Molecular Research**, v. 9, n. 1, p. 283–294, 2010.

TAHMASEBI, A. et al. Thermogravimetric study of the combustion of Tetraselmis suecica microalgae and its blend with a Victorian brown coal in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 15–27, 2013.

TAKOLPUCKDEE, P. Transformation of Agricultural Market Waste Disposal to Biochar Soil Amendments. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 64–70, 2014.

TANAKA, M. T. S. **Estudo das Propriedades Fotofísicas de Molibdatos de Estrôncio Dopados com Európio (III)**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2011.

TANAKA, R. et al. Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 7, p. 1118–1125, 2004.

TEIXEIRA, W. G. et al. **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. 1^a ed. Manaus: [s.n.].

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441–446, 2004.

TOPUZ, A.; OZDEMIR, F. Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annuum* L.) grown in Turkey. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 7, p. 596–602, 2007.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk : Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 22–28, 2007.

UCAR, S.; OZKAN, A. R. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed

oil cake. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8771–8776, 2008.

UCZAI, P.; TAVARES, W. M.; FILHO, A. P. DE Q. **Energias renováveis : riqueza sustentável ao alcance da sociedade**. Cadernos D ed. Brasília, DF: [s.n.].

ULLAH, I. et al. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 99–107, 2013.

UQUICHE, E.; DEL VALLE, J. M.; ORTIZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annuum* L.) oleoresin. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 1, p. 55–66, 2004.

VAMVUKA, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes- An overview. **International Journal of Energy Research**, v. 35, n. August 2007, p. 835–862, 2011.

VASANTH KUMAR, K.; SIVANESAN, S.; RAMAMURTHI, V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2865–2872, 2005.

VELÁSQUEZ, P. et al. A chemical, morphological, and electrochemical (XPS, SEM/EDX, CV, and EIS) analysis of electrochemically modified electrode surfaces of natural chalcopryite (CuFeS_2) and pyrite (FeS_2) in alkaline solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 4977–4988, 2005.

VIANA, M. M. et al. Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 437–443, 2011.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. [s.l.] Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

VIEIRA, A. P. et al. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22,

n. 1, p. 21–29, 2011.

VIEIRA, J. V. et al. Pimentas Capsicum: Uma história de sucesso na cadeia produtiva de hortaliças. **Embrapa Hortaliças**, p. 11, 2015a.

VIEIRA, J. V. et al. BRS Rúbia e BRS Catarina: Novas cultivares de mandioquinha-salsa ampliam as opções de cultivo da hortaliça. **Embrapa Hortaliças**, p. 20, 2015b.

VILELA, N. J.; MACEDO, M. M. C. Fluxo de poder no agronegócio: o caso das hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v. 18, n. 2, p. 88–94, 2000.

VLAEV, L. et al. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 2, p. 253–262, 2008.

VUTHALURU, H. B. Thermal behaviour of coal/biomass blends during co-pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 2–3, p. 141–155, 2004.

WEISSENBERG, M. et al. Isocratic non-aqueous reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of capsanthin and capsorubin in red peppers (*Capsicum annuum* L.), paprika and oleoresin. **Journal of Chromatography A**, v. 757, p. 89–95, 1997.

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, 2006.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 485–493, 2013.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651–671, 2004.

YANG, H. et al. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components : Hemicellulose , Cellulose and Lignin. **Energy & Fuel**, v. 20, n. 1, p. 388–393, 2006.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J.; PARADKAR, M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 25–32, 2005.

YEN, T. F.; ERDMAN, J. G.; POLLACK, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 11, p. 1587–1594, 1961.

YIN, C.-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128–1132, 2011.

YIN, R. et al. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96–104, 2013.

ZHANG, F. et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 68–73, 2015.

ZHONG, L. et al. Adsorption of heavy metals by a porous bioadsorbent from lignocellulosic biomass reconstructed in an ionic liquid. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 22, p. 5621–5628, 2012.