

Francisco Raimundo da Silva

**Produção, caracterização e avaliação em meio aquoso
de biocarvão de resíduos lignocelulósicos**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química, área de Química
Analítica

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Araraquara

2023

S586p Silva, Francisco Raimundo da
Produção, caracterização e avaliação em meio
aquoso de biocarvão de resíduos lignocelulósicos /
Francisco Raimundo da Silva. -- Araraquara, 2023
137 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Arnaldo Sarti

1. Biocarvão. 2. Biomassa. 3. Pirólise. 4.
Adsorção. 5. Sustentabilidade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Espera-se que esta pesquisa sobre o desenvolvimento de biocarvão com uso de análise térmica e o uso de testes de exclusão, classificação e adequação propostos neste trabalho contribuam de positivamente para o avanço do conhecimento sobre o potencial do biocarvão como adsorvente principal em estações de tratamento de água, sendo que já é apontado como fertilizante na agricultura para melhoramento do solo. A literatura aponta que a diversidade de fontes de resíduos lignocelulósicos em cada região do planeta demanda um procedimento prático para produção de biocarvão, bem como padronização de procedimentos e controles para aproveitar os resíduos lignocelulósicos disponíveis, considerando suas particularidades. Cada biomassa produz um biocarvão único e é necessário que se determine parâmetros relevantes para sua produção, avaliação e uso em purificação da água, que este produto ainda tenha aplicação em tratamento terciário ou para remoção de poluentes específicos.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research into biochar development is expected to with the use of thermal analysis and the use of exclusion, classification and adequacy proposed in this work contribute positively to the advancement of knowledge about the potential of biochar as the main adsorbent in water treatment plants, and it is already considered a fertilizer in agriculture for soil improvement. The literature points out that the diversity of sources of lignocellulosic waste in each region of the planet demands a practical procedure for biochar production, as well as standardization of procedures and controls to utilize lignocellulosic waste available, considering their particularities. Each biomass produces a unique biochar and it is necessary to determine relevant parameters for its production, evaluation and use in water purification, that this product still has application in tertiary treatment or for removal of specific pollutants.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Produção, caracterização e avaliação em meio aquoso de biocarvão de resíduos lignocelulósicos"

AUTOR: FRANCISCO RAIMUNDO DA SILVA

ORIENTADOR: ARNALDO SARTI

COORIENTADOR: ARNALDO SARTI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ARNALDO SARTI (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / IQ / UNESP - Araraquara



Prof. Dr. LEONARDO HENRIQUE SOARES DAMASCENO (Participação Presencial)
Departamento de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAI - Poços de Caldas

Prof. Dr. RONAN CLEBER CONTRERA (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental / Escola Politécnica - USP - São Paulo

Prof. Dr. SAMUEL CONCEIÇÃO DE OLIVEIRA (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Unesp - Araraquara

Prof^ª. Dr^ª. MARIA ANGELICA MARTINS COSTA (Participação Presencial)
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 29 de setembro de 2023

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Francisco Raimundo da Silva

Nome em citações bibliográficas: DA SILVA, F. R.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Av. José Parisi, 331 - Vila Velosa, Araraquara - SP, 14806-000, Brasil

DADOS PESSOAIS

Nascimento: 17/02/1981

Estado Civil: Casado

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Pontal-SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2018 a 2023: Doutorado em Química / Química Analítica (Análise Térmica)

Instituto de Química / UNESP Araraquara-SP.

2015 a 2018: Mestrado em Química / Química Analítica (Análise Térmica)

Instituto de Química / UNESP Araraquara-SP.

2001 a 2005: Graduação - Bacharelado em Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP

Ribeirão Preto

2001 a 2005: Graduação - Licenciatura em Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP

Ribeirão Preto

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS DURANTE O DOUTORADO

Evento: "XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria"

Local: Rio de Janeiro/RJ/Brasil

Período: 24 a 27 de Abril de 2018

Trabalho apresentado em pôster: Silva, F. R.; Nozela, W. C.; Dias, D. S.; Almeida, S.; Crespi, M. S.; Ribeiro, C. A. Influência da adição de lodo à biomassa na porosidade do biocarvão.

Evento: “Segundo encontro de boas práticas de saneamento da ARES-PCJ”

Local: Americana/SP/Brasil

Período: 21 de Fevereiro de 2019

Trabalho apresentado oralmente: Silva, F. R., Ortopolifosfato e Tanino como coagulante no tratamento de água.

Evento: “VIII Congresso Brasileiro de Carbono”

Local: São João Del Rei/MG/Brasil

Período: 8 a 11 de Outubro de 2019

Trabalho apresentado em pôster: Silva, F. R.; Dias, D. S.; Ribeiro, C. A. Determinação de temperatura de torra por Análise térmica.

Evento: “32º Congresso da ABES CBESA - Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental”

Local: Belo Horizonte/MG/Brasil

Período: 21 a 25 de Maio de 2023

Trabalho apresentado oralmente: Silva, F. R.; Dias, D. S.; Ribeiro, C. A. Biocarvão de resíduos como alternativa sustentável ao carvão antracitoso no tratamento de água.

TRABALHOS PUBLICADOS E/OU SUBMETIDOS A PERIÓDICOS INDEXADOS:

Título: Effect of addition of surface water treatment sludge to biomass in biochar porosity

Autores: Francisco Raimundo da Silva, Weverton Campos Nozela, Diógenes dos Santos Dias, Sônia Almeida, Marisa Spirandeli Crespi, Clóvis Augusto Ribeiro.

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 28/09/2018

Situação: aceito em 09/06/2019

Situação: publicado em 18/06/2019

DOI: 10.1007/s10973-019-08462-8

Título: Kinetics and thermal as strategic tools for application of residues consortium as solid fuel

Autores: Weverton Campos Nozela, Francisco Raimundo da Silva, Diógenes dos Santos Dias, Sonia Almeida, Clóvis Augusto Ribeiro, Marisa Spirandeli Crespi.

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 28/09/2018

Situação: em avaliação

Título: Food waste: energy source

Autores: Sonia Almeida, Marisa Spirandeli Crespi, Weverton Campos Nozela, Diógenes dos Santos Dias, Francisco Raimundo da Silva, Líliam Daniele M. Torquato, Clóvis Augusto Ribeiro, M. R. R. Marchi.

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 28/07/2018

Situação: aceito em 20/09/2018

Título: Determinação temperatura de torra por análise térmica

Autores: Francisco Raimundo da Silva, Weverton Campos Nozela, Diógenes dos Santos Dias, Clóvis Augusto Ribeiro.

Livro: A geração de novos conhecimentos na química 2

Capítulo: 9

Periódico: Athena

DOI: 10.22533/at.ed.7082122069

Data da submissão: 05/05/2021

Situação: aceito em 22/06/2021

Título: Biochar from lignocellulosic waste as a sustainable alternative to anthracite coal in water treatment

Autores: Francisco Raimundo da Silva, Bruna Sampaio Mello, Brenda Clara Rodrigues, Clóvis Augusto Ribeiro, Arnaldo Sarti.

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 24/09/2023

Situação: em avaliação

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

2006 a 2008: Analista de Controle de Qualidade

Empresa: Cia. Albertina Mercantil e Industrial

Cidade: Sertãozinho/SP.

2009 : Químico

Empresa: Departamento Autônomo de Água e Esgotos

Cidade: Araraquara/SP.

2011 : Responsável Técnico

Empresa: Departamento Autônomo de Água e Esgotos

Cidade: Araraquara/SP.

Este trabalho é dedicado àqueles que amam e cuidam da terra que o SENHOR nos deu.

Agradecimentos

Agradeço ao querido Professor Clóvis, pela orientação, na primeira etapa, e ao querido Professor Arnaldo Sarti, por me orientar na etapa final deste projeto, bem como a disponibilidade de sua equipe de pesquisa e o laboratório de resíduos no IPBEN,

Ao meu finado pai, Antônio Raimundo da Silva, que sempre foi um exemplo de força e perseverança; minha finada mãe, Maria José da Silva, que quando em vida, foi sempre uma mãe presente, norteadora do meu caráter

Aos meus irmãos e irmãs, em quem me espelhei e dos quais tornei um pedacinho de cada um.

À minha amada esposa Celisa, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e companheirismo.

Aos queridos amigos e amigas, que me incentivaram a abraçar este projeto, mesmo em meio as dificuldades enfrentadas e inúmeros sentimentos de desistência, conciliando-o com o trabalho, outros interesses e obrigações.

Ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos, de Araraquara, por me fornecer além do meu trabalho, esta oportunidade de aprimoramento, bem como as amostras, permitindo o desenvolvimento deste projeto.

À Professora Marisa pelas contribuições, conselhos e amizade. ao veterano e Prof. Dr. Hernane Barud pelas medições finais e necessárias de análise térmica em seu grupo de trabalho e laboratório Biopolmath na UNIARA.

Ao Professor Paulo Clairmont pelas contribuições, incentivo e amizade

Ao Mateus, Diógenes, Sônia, Jovan, Bruna e Brenda pelo apoio e auxílio, os quais sempre estiveram presentes, desde o início da pesquisa, sem os quais não teria sido possível a conclusão deste projeto.

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais volta ao seu tamanho original”.*
(Albert Einstein) “By failing to prepare,

you are preparing to fail”.
(Benjamin Franklin)

Resumo

A temperatura ideal de torrefação de um material para obtenção de biocarvões é determinada por meio de torra em faixas pré-estabelecidas, seguida de análises físico-químicas e ensaios de adsorção para seleção das temperaturas. Neste estudo, otimizou-se o tempo de desenvolvimento, em que amostras de casca de amendoim (BMA) coletadas e analisadas por termogravimetria (TG), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, temperaturas finais de 180°C à 300°C e retenção de 30 min em fluxo de nitrogênio a 100 mL min^{-1} . Através da sua decomposição, rendimento de sólidos e aspecto, selecionaram-se as temperaturas de 260°C , 280°C e 300°C . Com essas temperaturas, produziu-se os biocarvões BMA260, BMA280 e BMA300, que avaliados por meio do teste de estabilidade em meio aquoso, a temperatura de 280°C foi selecionada como otimizada. BMA280 foi separado em duas frações de 1 mm e 2 mm de granulometria, denominadas de CA1MM e CA2MM e mesma condição de produção aplicada à biomassa de poda urbana (BM), obtendo-se CP1MM e CP2MM. Esses biocarvões foram comparados ao carvão antracitoso, CANT, e caracterizados via análise elementar (CNHS), análise imediata (AI), densidade aparente (DA), infravermelho (FTIR), pH, demanda química de oxigênio (DQO) e vazão em coluna (VZC). Devido à baixa VZC, CA1MM e CP1MM foram excluídos dos ensaios seguintes. CA2MM, CP2MM e CANT foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), ponto de carga zero (PCZ), ajuste às modelagens cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, às isotermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, através de ensaios de adsorção com azul de metileno e índice de iodo (IIO). CA2MM apresentou pH (7,34), PCZ (4,63), DA ($0,13\text{ g cm}^3$), VZC ($22,37\text{ L h}^{-1}$), DQO (efluente) (18 mg L^{-1}), IIO de $187,60\text{ mg g}^{-1}$, capacidade de adsorção máxima de azul de metileno (Q_e) ($8,17\text{ mg g}^{-1}$). CP2MM apresentou pH (6,98), PCZ (6,39), DA ($0,17\text{ g cm}^3$), VZC $13,88\text{ L h}^{-1}$, DQO (efluente) (11 mg L^{-1}), IIO ($247,59\text{ mg g}^{-1}$), Q_e ($10,6\text{ mg g}^{-1}$). CANT apresentou PCZ (4,60), IIO (202,61), Q_e ($11,3\text{ mg g}^{-1}$). CA2MM, CP2MM e CANT apresentaram fisissorção segundo a isoterma de Freundlich, alta intensidade de adsorção segundo isoterma de Redlich-Peterson e adsorção na monocamada segundo isoterma de Langmuir, o que os classifica como reutilizáveis. O resultado de PCZ indicou que estes biocarvões possuem superfície predominantemente ácida em meio aquoso. Teores aproximados de C (60%), O (30%) e H (10%) por CHNS indicaram presença de grupos carregados negativamente como carbonilas, carboxilas e amidas, também evidenciados por FTIR. Os biocarvões CA2MM e CP2MM podem ser utilizados como adsorventes em processos de polimento no tratamento de água potável ou residual e para o reaproveitamento de resíduos. **Palavras-chaves:** biocarvão; biomassa; pirólise; adsorção; sustentabilidade.

Abstract

The ideal roasting temperature of a material to obtain biochars is determined through roasting in pre-established ranges, followed by physicochemical analyzes and adsorption tests to select temperatures. In this study, the development time was optimized, in which peanut shell samples (BMA) collected and analyzed by thermogravimetry (TG), heating of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, final temperatures of 180°C to 300°C and retention of 30 min in flow nitrogen at 100 mL min^{-1} . Through its decomposition, solid yield and appearance, temperatures of 260°C , 280°C and 300°C were selected. At these temperatures, the biochars BMA260, BMA280 and BMA300 were produced, which were evaluated through the stability test in an aqueous medium, the temperature of 280°C was selected as optimized. BMA280 was separated into two fractions of 1mm and 2mm of particle size, called CA1MM and CA2MM and the same production condition applied to urban pruning biomass (BM), obtaining CP1MM and CP2MM. These biochars were compared to anthracite coal, CANT, and characterized via elemental analysis (CNHS), immediate analysis (AI), apparent density (DA), infrared (FTIR), pH, chemical oxygen demand (COD) and column flow (VZC). Due to low VZC, CA1MM and CP1MM were excluded from the following trials. CA2MM, CP2MM and CANT were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), point of zero charge (PCZ), adjustment to pseudo-first and pseudo-second order kinetic modeling, to the isotherms of Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson equilibrium, through adsorption tests with methylene blue and iodine index (IIO). CA2MM presented pH (7.34), PCZ (4.63), DA (0.13 g cm^3), VZC (22.37 L h^{-1}), COD (effluent) (18 mg L^{-1}), IIO of 187.60 mg g^{-1} , maximum adsorption capacity of methylene blue (Q_e) (8.17 mg g^{-1}). CP2MM presented pH (6.98), PCZ (6.39), DA (0.17 g cm^3), VZC 13.88 L h^{-1} , COD (effluent) (11 mg L^{-1}), IIO (247.59 mg g^{-1}), Q_e (10.6 mg g^{-1}). CANT presented PCZ (4.60), IIO (202.61), Q_e (11.3 mg g^{-1}). CA2MM, CP2MM and CANT showed physisorption according to the Freundlich isotherm, high intensity of adsorption according to the Redlich-Peterson isotherm and adsorption in the monolayer according to the Langmuir isotherm, which classifies them as reusable. The PCZ result indicated that these biochars have a predominantly acidic surface in an aqueous medium. Approximate contents of C (60%), O (30%) and H (10%) by CHNS indicated the presence of negatively charged groups such as carbonyls, carboxyls and amides, also evidenced by FTIR. CA2MM and CP2MM biochars can be used as adsorbents in polishing processes in the treatment of drinking or waste water and for the reuse of waste. **Keywords:** biochar; biomass; pyrolysis; adsorption; sustainability.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Tratamento de resíduos sólidos do município de Araraquara	37
Figura 2 – Estrutura molecular do azul de metileno	38
Figura 3 – Sistema de beneficiamento de poda urbana do município de Araraquara	47
Figura 4 – (a) poda bruta triturada, (b) moedor de facas rural, (c) serragem de poda	48
Figura 5 – Moedor criogênico Spex Certiprep 6800 Freezer/Mill	48
Figura 6 – Molde macho-fêmea 65 mm	50
Figura 7 – Prensa hidráulica	50
Figura 8 – Colunas de PVC transparente de 25 cm x 1,5 cm de diâmetro interno	57
Figura 9 – Rota experimental: Parte 1	60
Figura 10 – Rota experimental: Parte 2	61
Figura 11 – Rota experimental: Parte 3	62
Figura 12 – TG - Estabilidade térmica da casca de amendoim em atmosfera de nitrogênio a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	63
Figura 13 – DTG - Estabilidade térmica da casca de amendoim em atmosfera de nitrogênio a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	64
Figura 14 – DTA - Estabilidade térmica da casca de amendoim em atmosfera de nitrogênio a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	65
Figura 15 – Resíduo da TG a 10°C min e temperaturas finais de 220 (a), 240 (b), 260 (c), 280 (d) e 300°C (e) e retenção de 30 min em vazão de 100 mL min^{-1} de N_2	66
Figura 16 – Ensaio de estabilidade em meio aquoso dos pellets de biocarvões BMA260 (esquerda), BMA280 (centro) e BMA300 (direita)	67
Figura 17 – Eficiência de remoção de Cor, turbidez e ferro após 24h para os carvões CA1MM, CA2MM e CANT	68
Figura 18 – Análise imediata com atmosfera de CO_2 e ar sintético a 100 mL min^{-1} dos carvões CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM	70
Figura 19 – Espectro infravermelho dos carvões	73
Figura 20 – Ponto de carga zero do biocarvão de CA2MM	77
Figura 21 – Ponto de carga zero do biocarvão CP2MM	78
Figura 22 – Ponto de carga zero do carvão CANT	79
Figura 23 – Imagem MEV do biocarvão CA2MM à escala de 50 micrômetros e ampliação de 1.500X	80
Figura 24 – Imagem MEV do biocarvão CP2MM à escala de 50 micrômetros e ampliação de 1.000X	81

Figura 25 – Imagem MEV do carvão CANT à escala de 5 micrômetros e ampliação de 10.000X	82
Figura 26 – EDS do biocarvão CA2MM	82
Figura 27 – EDS do biocarvão CP2MM	83
Figura 28 – EDS do carvão CANT	83
Figura 29 – Ajuste dos dados de adsorção de CA2MM às isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson	86
Figura 30 – Ajuste dos dados de adsorção de CP2MM às isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson	87
Figura 31 – Ajuste dos dados de adsorção de CANT às isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson	88
Figura 32 – Pseudo primeira ordem para CA2MM	91
Figura 33 – Pseudo primeira ordem para CP2MM	92
Figura 34 – Pseudo primeira ordem para CANT	93
Figura 35 – Pseudo segunda ordem para CA2MM	94
Figura 36 – Pseudo segunda ordem para CP2MM	95
Figura 37 – Pseudo segunda ordem para CANT	96

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais parâmetros de funcionamento para os processos de pirólise	27
Tabela 2 – Tipos de poros e função	33
Tabela 3 – Espécies e comprimentos de onda do azul de metileno em soluções aquosas	38
Tabela 4 – Percentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos pela análise imediata por meio do método termogravimétrico para amostras CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM	70
Tabela 5 – Valores médios de pH e respectivos desvios padrão (3 amostra) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM	71
Tabela 6 – Resultados médios da análise elementar CHNS e respectivos desvios padrão (3 amostras) para biocarvões CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM	72
Tabela 7 – Possíveis grupos funcionais e substancias presentes nas amostras por infravermelho	74
Tabela 8 – Valores médios de densidade aparente e respectivos desvios-padrão (3 amostras) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM	74
Tabela 9 – Valores médios de vazão e respectivos desvios-padrão (10 repetições) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM . .	75
Tabela 10 – Valores médios de DQO do efluente das colunas e respectivos desvios-padrão (30 amostras) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM	76
Tabela 11 – Teor percentual de metais por EDS para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT	83
Tabela 12 – Valores médios de Índice de iodo e respectivos desvios padrão (3 amostras) para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT	84
Tabela 13 – Parâmetros de ajuste às isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson dos dados de adsorção do biocarvões CA2MM	85
Tabela 14 – Parâmetros de ajuste às isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson dos dados de adsorção do biocarvões CP2MM	86
Tabela 15 – Parâmetros de ajuste às isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson dos dados de adsorção do biocarvões CANT	88
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos da Isoterma de Langmuir para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT	89
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos da Isoterma de Freundlich para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT	89

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT	96
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT	97

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BM	Biomassa de poda urbana
BMA	Biomassa de casca de amendoim
CA1MM	Biocarvão de casca de amendoim com granulometria a 1MM
CA2MM	Biocarvão de casca de amendoim com granulometria a 2MM
CANT	Carvão antracitoso
CHNS	Análise elementar
CP1MM	Biocarvão de poda urbana com granulometria a 1MM
CP2MM	Biocarvão de poda urbana com granulometria a 2MM
DAAE	Departamento Autônomo de Água e Esgotos
DQO	Demanda química de oxigênio
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy: sigla em inglês para Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
MB	Azul de metileno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Ponto de carga zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
TG	Termogravimetria

Lista de símbolos

a_L	Constante da isoterma de Langmuir $((\text{L mg})^{-1})$
a_R	Constante da isoterma de Redlich-Peterson $((\text{L mg})^{-br})$
b_R	Intensidade de adsorção
C_e	Concentração de azul de metileno no equilíbrio (mg L^{-1})
C_t	Concentração de azul de metileno na solução em um tempo específico (mg L^{-1})
Δ	Delta
Λ	Lambda
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mg L^{-1}	Miligrama por Litro
$^{\circ}\text{C}$	Graus centígrados
$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Taxa de aquecimento
mL min^{-1}	Vazão gasosa
p/p	Massa por massa
R	Coeficiente de correlação
R^2	Coeficiente de determinação
k_1	Constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem $(\text{g}^2(\text{mg min})^{-1})$
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1})
K_R	Constante da isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1})
n	Intensidade de adsorção

q_e	Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de soluto adsorvido ou dessorvido por grama de adsorvente em um tempo específico (mg g^{-1})
SQR	Soma dos quadrados dos resíduos
t	tonelada

Sumário

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Contextualização e importância do tratamento de água	22
1.2	Resíduos celulósicos: uma fonte abundante de matéria-prima para a produção de carvões ativados	23
1.3	Biocarvões: uma alternativa promissora para o tratamento de água	24
1.4	Pressão sobre o meio ambiente	25
1.5	Pirólise	26
1.6	Torrefação	30
1.7	Tipos de carvões	30
1.8	Aplicação de carvões ativados na remoção de íons metálicos e matéria orgânica	35
1.9	Contexto econômico	35
1.10	Análise térmica	36
1.11	Azul de metileno	37
1.12	Demanda Química de Oxigênio	40
I	PREPARAÇÃO DA PESQUISA	44
2	OBJETIVOS	45
	Objetivos	45
II	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
	Materiais e Métodos	47
3.1	Coleta das biomassas	47
3.1.1	Poda urbana	47
3.1.2	Casca de amendoim	49
3.2	Estabilidade térmica	49
3.3	Simulação da torrefação	49
3.4	Preparo de biocarvões	50
3.5	Caracterização dos biocarvões	51
3.5.1	Análise Imediata	51

3.5.2	Estabilidade em meio aquoso	51
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS)	51
3.5.4	Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	52
3.5.5	Densidade aparente	52
3.5.6	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho FTIR	52
3.5.7	pH	53
3.5.8	Análise elementar CHNS	53
3.6	Avaliação da adsorção do azul de metileno	53
3.6.1	Ensaio de adsorção em batelada	53
3.6.1.1	Modelagem da cinética de adsorção	54
3.6.1.2	Isotermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson	55
3.7	Ensaio de adsorção em coluna	56
3.8	Demanda Química de Oxigênio	57
3.9	Softwares utilizados	58
III	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
Resultados e Discussão		60
4.1	Rota experimental	60
4.2	Estabilidade térmica	62
4.3	Torrefação	65
4.4	Estabilidade em água	66
4.5	Avaliação dos biocarvões	68
4.6	Análise Imediata	69
4.7	Biocarvões de poda urbana	71
4.8	Determinação pH	71
4.9	Análise Elementar CHNS	72
4.10	Espectrometria de Infravermelho	72
4.11	Densidade aparente	74
4.12	Vazão das colunas	75
4.13	Resultados da remoção de DQO	75
4.14	Determinação de PCZ	76
4.15	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	80
4.16	Determinação do índice de iodo	84
4.17	Estudos de adsorção com azul de metileno	85
4.17.1	Ajuste aos modelos de isotermas de equilíbrio	85
4.17.1.1	Biocarvão CA2MM	85

4.17.1.2	Biocarvão CP2MM	85
4.17.1.3	Carvão CANT - Carvão antracitoso	86
4.17.2	Isotermas de Langmuir e Freundlich linearizadas	88
4.18	Ajuste ao modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem	90
4.18.1	Biocarvão CA2MM	90
4.18.2	Biocarvão CP2MM	92
4.18.3	Carvão CANT	93
4.19	Ajuste ao modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem	94
4.19.1	Biocarvão CA2MM	94
4.19.2	Biocarvão CP2MM	95
4.19.3	Carvão CANT	96
	Conclusão	98
	Sugestão Para Trabalhos Futuros	101
	REFERÊNCIAS	102
	ANEXOS	113

1 Introdução

1.1 Contextualização e importância do tratamento de água

O tratamento de água é essencial para garantir a qualidade e segurança da água potável consumida pela população em todo o mundo. Com a rápida urbanização e o crescimento populacional, a demanda por água potável tem aumentado constantemente, tornando o tratamento de água ainda mais crítico (CHEN; MA; LIU, 2021).

A água tratada é utilizada para diversas finalidades, como para beber, cozinhar, higiene, lavar, irrigar, produzir alimentos e para processos industriais. Sem o tratamento adequado, a água pode estar contaminada com microrganismos patogênicos, substâncias químicas e poluentes, representando riscos para a saúde humana e para o meio ambiente (CONTENT; BRK, 2020). O processo de tratamento de água convencional envolve várias etapas, como a coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, que eliminam os contaminantes presentes na água. O tratamento avançado tem mais etapas que podem ser troca iônica, adsorção, filtração por membranas, etc. Além disso, o tratamento de água permite a remoção de substâncias químicas indesejáveis, como o ferro e o manganês, que podem causar sabor, odor e cor desagradáveis.

O tratamento de água também é fundamental para garantir a disponibilidade de água para uso futuro. Com o crescimento populacional e a mudança do clima, a escassez de água é um problema crescente em muitas regiões do mundo. O tratamento adequado de água residual, por exemplo, pode ajudar a preservar os recursos hídricos, permitindo a sua reutilização para fins não potáveis, como para irrigação e para fins industriais.

Em resumo, o tratamento de água desempenha um papel crítico para a vida moderna, garantindo a disponibilidade de água potável segura para a população, preservando o meio ambiente e permitindo o uso sustentável do recurso hídrico para as gerações futuras (ADELEYE et al., 2016).

A contaminação das águas superficiais representa um grande desafio para o abastecimento de água, pois os poluentes podem se infiltrar nos aquíferos, comprometendo as fontes de água potável. Essas preocupações urgentes ressaltam a necessidade de abordagens inovadoras para o tratamento de água e remediação de poluentes que possam complementar e ou suplantam as tecnologias existentes (TEDESCO; OLIVEIRA; TROJAN, 2021).

As ramificações ambientais associadas às atuais metodologias de tratamento

de água são diversas e dependem da técnica específica empregada e das circunstâncias contextuais. Embora existam inúmeras tecnologias de tratamento de água, muitas sofrem de ineficiência de custo ou eficácia pontual. Além disso, o surgimento de contaminantes como produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e compostos desreguladores endócrinos expuseram sua resistência aos mecanismos convencionais de remoção e degradação, ressaltando a demanda por estratégias alternativas (ADELEYE et al., 2016).

1.2 Resíduos celulósicos: uma fonte abundante de matéria-prima para a produção de carvões ativados

A Lei Federal Brasileira Nº 12.305/2010, conhecida como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelece e incentiva a reutilização ou recuperação sustentável de resíduos quando possível. A lei criou uma nova política para o manejo de resíduos sólidos no Brasil, tornando obrigatória a responsabilização compartilhada pelo gerenciamento correto dos resíduos (BRASIL, 2010).

À luz desta, na literatura são encontrados exemplos de aproveitamento de resíduos sólidos como fibra de côco (KADIRVELU et al., 2003), cascas de café (OLIVEIRA et al., 2009), serragem de pinheiro (LIU; HAN, 2015), comumente referido como biomassa lenhosa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011) e lodo de esgoto como biomassa não lenhosa (BRIDGWATER, 2012), apontados para uso na produção de energia (STELT et al., 2011), biocombustíveis, biocarvões (NOVOTNY et al., 2015), para uso na alteração do solo (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2012) e como adsorventes (MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016).

Nos exemplos acima, a proposta dos trabalhos, se aplicados em escala, evita o descarte e alocação inapropriada de resíduos sólidos. Vale ressaltar que tais resíduos exigem um alto custo devido à logística e à disposição em aterros, além de causar problemas ambientais.

A nova lei também fez um esforço para encorajar alternativas sócio-econômicas para a mudança de produtos potencialmente nocivos para a saúde humana e ao meio ambiente, implementando programas e incentivos para fomentar a gestão ambientalmente correta dos resíduos. Uma das alternativas incentivadas pela lei é a redução da quantidade de material produzido a partir de fontes não renováveis, e a busca de soluções que aproveitem materiais recicláveis para a produção de produtos ou serviços.

Em particular, esta lei encoraja ações que podem incentivar a utilização de carvão de resíduos celulósicos como um meio de filtração para estações de tratamento de água, visto que esta atividade utiliza carvão antracitoso, oriundo da mineração e

portanto não renovável. O uso desta tecnologia emergente tem se mostrado muito promissor, pois fornece um meio eficaz para remover materiais indesejados da água, além de ser uma alternativa mais limpa e econômica a outros métodos similares.

Este estudo pretende examinar o uso de carvão de resíduos celulósicos e seus impactos como coadjuvante em estações de tratamento de água, no âmbito da lei Nº 12.305.

1.3 Biocarvões: uma alternativa promissora para o tratamento de água

Biocarvões são uma alternativa tecnológica subutilizada, pois possui notável capacidade na eliminação de uma infinidade de poluentes de soluções aquosas. Estes materiais têm um imenso potencial para revolucionar o campo do tratamento de água potável e de águas residuárias. A eficácia do biocarvão no tratamento de água pode superar a dos métodos de baixo custo existentes, como filtração de areia, fervura, desinfecção solar e cloração, sendo uma alternativa interessante. Pode-se enumerar algumas razões por trás dessa mudança de paradigma:

Em primeiro lugar, o biocarvão se destaca como um adsorvente econômico e renovável, derivado de biomateriais disponíveis de forma abundante e exigindo apenas habilidades básicas para sua produção. Consequentemente, esta inovação revolucionária surge como uma solução ideal para comunidades economicamente desfavorecidas (TRAZZI et al., 2018) (MARCELINO; CUBA; TERAN, 2021).

Em segundo lugar, os métodos predominantes se concentram principalmente na erradicação de patógenos, mas os biocarvões exibem capacidades incomparáveis na remoção de contaminantes químicos, biológicos e físicos. Essa ampla eficácia na purificação da água posiciona os biocarvões na vanguarda das tecnologias de tratamento de água.

Em terceiro lugar, enquanto os métodos convencionais muitas vezes comprometem as propriedades organolépticas da água, os biocarvões melhoram essas características essenciais. Em total contraste, as técnicas existentes resultam na geração de subprodutos cancerígenos, como os decorrentes da cloração, ou levam a um aumento nas concentrações de contaminantes químicos por meio da fervura. Ao contornar esses inconvenientes, os biocarvões oferecem um método de tratamento de água mais seguro e puro.

Além disso, as vantagens dos biocarvões vão além de suas capacidades de purificação da água e o tratamento de águas residuárias. A aplicação de biocarvão no solo melhora sua qualidade e aumenta o rendimento das culturas, destacando ainda

mais as vantagens múltiplas associadas aos biocarvões.

Apesar de seu enorme potencial, a falta de informações de projetos abrangentes referentes ao tratamento de água com biocarvão, juntamente com as preocupações com relação às implicações ambientais e de saúde pública, inibem a ampla adoção dessa tecnologia (GWENZI et al., 2017).

1.4 Pressão sobre o meio ambiente

Por milênios, as atividades humanas modificaram a geografia, o clima e o ambiente, sem, no entanto, haver preocupação com este último. A humanidade passou a experimentar as consequências das transformações causadas no planeta, desde a alteração no ciclo de chuvas e secas, até a temperatura global.

Nos idos dos anos 60 e 70, tiveram início as primeiras discussões acerca das consequências da atividade humana, feita de forma irracional, sobre o meio ambiente e suas consequências para as gerações futuras (CAVALCANTI, 1994).

Sustentabilidade passou a ser a palavra de ordem, e o ser humano se deparou com o dilema de reduzir os efeitos negativos de sua existência sobre o planeta e ainda assim continuar evoluindo.

O avanço da ciência trouxe conforto, melhora nas condições e expectativa de vida, manutenção da saúde, a possibilidade de viver em cidades sem o inconveniente do nomadismo, produção de alimentos e consumíveis em larga escala, facilidade de locomoção e proteção adequada à maioria das intempéries.

Com o advento das discussões climáticas e ambientais, as nações passaram a criar leis e tratados locais e internacionais de forma a minimizar os efeitos da atividade humana, impondo limites, metas, responsabilidades e fomentando desafios à redução da poluição mundial.

Neste contexto, o Brasil criou a Política Nacional de Resíduos Sólidos, PNRS, que fomenta o reaproveitamento de tais resíduos, de acordo com suas peculiaridades e propôs o descarte adequado daqueles que não apresentam nenhuma utilidade (rejeitos) (BRASIL, 2010).

Nos últimos anos, um especial foco tem sido dado ao reaproveitamento energético do lodo de esgoto, bem como seu uso na agricultura e na produção de biocarvões. (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2012) propuseram o uso de biocarvão de lodo de esgoto no melhoramento do solo de uma região rural da cidade de Madrid e (DIAS et al., 2017) utilizaram um biocarvão oriundo da fibra da bananeira para melhoramento do solo.

Torquato et al. (2016) e Nozela (2014) demonstraram o potencial gerador de

energia térmica e gases combustíveis como H_2 e CH_4 por meio do tratamento térmico da biomassa do lodo de esgoto e do uso de reatores aeróbios e anaeróbios.

Cheng et al. (2013) obtiveram sucesso na adsorção de azul de metileno em carvão ativado, obtido a partir da copirólise do lodo de esgoto e serragem de pinus.

1.5 Pirólise

O Brasil é um país extremamente rico em diversas formas de biomassa e, portanto, com excelente potencialidade de expansão neste segmento industrial. Grande parte da biomassa existente no Brasil, principalmente os resíduos, não é aproveitada de forma economicamente viável.

Acredita-se que o emprego de processos tecnológicos que permitam a conversão da biomassa com retorno econômico, promovendo tanto o aproveitamento do seu potencial energético quanto de insumos, corresponde, em linhas gerais, a uma das alternativas mais recomendáveis para o estabelecimento de uma base sustentável de desenvolvimento.

Para cada tipo de biomassa, a aplicação de tecnologias de conversão requer, na maioria das vezes, o desenvolvimento de processo específico, que depende de sua natureza, forma e quantidade produzida (SILVA, 1993; SILVA; VASILICH, 1998; SILVA; VASILICH, 2004). Neste contexto, a tecnologia de pirólise se apresenta, com suas avançadas técnicas, como de grande utilidade na proteção ambiental, uma vez que proporciona a valorização econômica da biomassa. Seu entendimento é de grande importância para este estudo, pois este processo permite o desenvolvimento de carvões ativados a partir de um resíduo local de intenso impacto ambiental.

Quando o material é pirolisado, a maioria dos elementos não-carbonáceos é removida na forma de produtos gasosos e um produto carbonizado intermediário é obtido. Na realidade, todos os materiais orgânicos decompõem-se quando submetidos ao aquecimento. À temperatura acima de $200^{\circ}C$, materiais lignocelulósicos degradam-se termicamente produzindo gases, líquidos e sólidos como produtos primários. Dependendo dos parâmetros reacionais, tais como velocidade de aquecimento, temperatura final e tempo de residência, tamanho de partícula, teor de umidade, presença ou ausência de oxigênio, entre outros, estes produtos primários podem sofrer reações secundárias afetando quantitativamente os produtos finais (SILVA, 1993).

Baixas temperaturas ($300^{\circ}C$) e baixas taxas de aquecimento ($0,1-1,0^{\circ}C\ s^{-1}$) aumentam o rendimento de carvão devido à menor gaseificação. Gases são predominantemente produzidos nas temperaturas acima de $600^{\circ}C$ e por longos tempos de residência, que promovem a sua formação pelo craqueamento do produto líquido. O

rendimento dos produtos líquidos é otimizado em temperaturas de aproximadamente 650 °C, com altas taxas de aquecimento e pequeno tempo de residência. Verifica-se então, a necessidade da fixação prévia das condições de operação no intuito de obter diferentes produtos.

Os parâmetros operacionais importantes em processos de pirólise são apresentadas na Tabela 1 (DEMIRBAS; ARIN, 2002). A partir destes, pode-se ter uma classificação mais detalhada dos processos de pirólise.

Tabela 1 – Principais parâmetros de funcionamento para os processos de pirólise

	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise flash
Temperatura de pirólise (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento (°C s ⁻¹)	0,1-1	10-200	> 1000
Tamanho de partícula (mm)	5-50	<1	<0,2
Tempo de residência sólido (s)	300-550	0,5-10	<0,5

Fonte: (DEMIRBAS; ARIN, 2002)

A pirólise lenta ou convencional é um processo em que a taxa de aquecimento é mantida lenta (cerca de 0,1 °C s⁻¹ a 2,0 °C s⁻¹). Essa taxa de aquecimento lenta leva a maiores rendimentos em biocarvão do que em produtos líquidos e gasosos. A pirólise lenta tem sido utilizada há milhares de anos, principalmente para a produção de carvão vegetal (BAHNG et al., 2009).

No processo convencional, a biomassa é aquecida na ausência parcial ou total de oxigênio, em temperaturas ótimas entre 450 °C e 550 °C e o tempo de residência variando de 5 min a 30 min, para produção de biocarvão (LEHMANN, 2007). Nestas condições, a biomassa sofre decomposição térmica de seus precursores orgânicos por processo exotérmico, liberando grandes quantidades de componentes voláteis e calor, produzindo uma matriz carbonácea com estrutura porosa rudimentar (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004), além de gás rico em hidrocarbonetos e bio-óleo.

As variações nas condições operacionais estão diretamente relacionadas às condições ótimas, que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional (BAHNG et al., 2009). Na pirólise rápida opera-se com taxas de aquecimento mais altas (10 °C s⁻¹ a 200 °C s⁻¹), e sendo o processo considerado mais eficiente do que o convencional para a produção de líquidos ou gases. O rendimento em produto líquido é maior, uma vez que as taxas de aquecimento rápidas permitem a conversão dos compostos da biomassa termicamente instáveis a um produto líquido antes da formação do coque. Tipicamente, os processos de pirólise rápida produzem de 60,0 -75,0% em peso de produtos líquidos, de 15,0% a 25,0% em peso de biocarvão, e 10,0 - 20,0% em peso de

gases não condensáveis, % dependendo da matéria-prima utilizada (BRIDGWATER, 2003; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Vários autores discutem a pirólise como um fenômeno que acontece por fases, sendo estas, caracterizadas por regiões bem distintas em grau de decomposição térmica e podem ser percebidas numa mesma amostra de madeira sob aquecimento (SILVÉRIO; BARBOSA; PILÓ-VELOSO, 2008).

Os materiais lignocelulósicos, são compostos, basicamente de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e sais minerais. Os átomos de carbono e oxigênio ordenam-se de três maneiras distintas, formando os principais polímeros que compõem estes materiais, dando origem à formação da celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um carboidrato homopolimérico linear, constituído de moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) que é uma hexose, ou açúcar de seis átomos de carbono. As hemiceluloses são heteropolímeros lineares, de cadeia relativamente curta, constituída também de moléculas hexoses, além de pentoses, ou açúcares de cinco átomos de carbono ($C_5H_{10}O_6$; $C_5H_8O_4$). Quanto à lignina, sua natureza é diversa, pois não se trata de um carboidrato polimérico linear, mas sim de um polímero tridimensional, constituído de moléculas de fenilpropano (DEMIRBAS, 2004).

Materiais lignocelulósicos, quando submetidos a condições de pirólise, comportam-se de forma muito aproximada a uma mistura de seus principais componentes: celulose, lignina e hemicelulose (OLIVEIRA, 1982).

A partir de 150°C, inicia-se a fase A, quando se observa a presença de ácido fórmico, ácido acético, do glioxal e de gases efluentes constituídos de vapor d'água e traços de dióxido de carbono (KOLLMAN; COTÊ, 1988; GOLDSTEIN, 1982; LEVAN; WINANDY, 2007).

Entre 200°C e 280°C ocorre a fase B, na qual são produzidos gases semelhantes aos da fase A, havendo apenas uma moderação na quantidade de vapor d'água desprendido e a liberação de monóxido de carbono (GOLDSTEIN, 1982). Tais reações químicas são de natureza endotérmica e os gases produzidos não inflamáveis (KOLLMAN; COTÊ, 1988).

Numa segunda fase ocorre a quebra das hemiceluloses, a despolimerização da celulose nas regiões não cristalinas e a ruptura da lignina em blocos complexos (BROWNE et al., 1958). Alguns estudos demonstram que compostos formados pela degradação da hemicelulose podem afetar a degradação térmica da lignina e da celulose (ALÉN; KUOPPALA; OESCH, 1996).

Após 280°C, inicia-se a fase C, quando ocorre a pirólise propriamente dita. As reações são exotérmicas e a decomposição térmica da madeira pode se manter apenas com a energia liberada da quebra das ligações das unidades básicas de

celulose, hemiceluloses e lignina.

A degradação térmica nesta etapa gera monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol e hidrogênio, que evoluem do sistema, diluídos com os produtos da pirólise das fases A e B. Também são gerados alcatrões que, nestas condições, são altamente inflamáveis.

Os alcatrões, gerados na terceira fase, constituídos por produtos líquidos com alto ponto de ebulição, são levados para fora do corpo sólido pelos gases e vapores da pirólise. A massa sólida, resultante da pirólise, na fase C, é o que se denomina neste estudo de biocarvão. Os produtos volatilizados podem sofrer uma nova pirólise (pirólise secundária e reagindo entre si), antes de deixarem o sistema (BROWNE et al., 1958) (KOLLMAN; COTÊ, 1988; WENZL, 1970).

Durante a pirólise, as hemiceluloses são os componentes menos estáveis à degradação térmica, devido à sua natureza amorfa. A sua degradação inicia-se em torno dos 250°C, tornando-se quase completa em torno dos 325°C (OLIVEIRA, 1982). As hemiceluloses produzem mais gases não combustíveis e mais alcatrão do que a celulose. A maior parte do ácido acético produzido durante a pirólise é atribuída às hemiceluloses (BROWING, 1974) (SHAFIZADEH, 2012) (LEVAN; WINANDY, 2007).

Segundo Shafizadeh (2012), a celulose, principal componente químico da madeira, se decompõe em temperaturas entre 260 e 350°C, sendo responsável pela produção da maior parte dos voláteis inflamáveis (MARTINS, 1980). Os produtos formados na pirólise inicial da celulose, a pirólise primária, sofrem uma pirólise secundária. Como por exemplo, tem-se a levoglucosana decompondo-se, em temperaturas acima de 270°C, em água, formaldeído, ácido acético e fenóis (SHAFIZADEH, 2012). Sob atmosfera de nitrogênio a celulose produz cerca de 30% de carvão a 300°C. Esse rendimento percentual, no entanto, decresce vigorosamente com o aumento da temperatura, e, a 600°C, a porcentagem de degradação da celulose é quase completa, deixando um resíduo em forma de carvão de somente 5% (SILVA, 1993).

A lignina contribui, predominantemente, para a formação de um resíduo sólido rico em carbono. Em virtude de sua estrutura altamente complexa, o mecanismo de degradação térmica é pouco conhecido. A degradação da lignina pode ocorrer por fragmentação termolítica e por desidratação (BROWNE et al., 1958). Entre 150°C e 300°C ocorre a quebra das ligações éter e, próximo aos 300°C, das ligações aromáticas. A essa altura, as cadeias alifáticas destacam-se das cadeias aromáticas e, finalmente, rompem-se as ligações carbono-carbono às temperaturas compreendidas entre 370°C e 400°C (OBST, 1983) (LEVAN; WINANDY, 2007). Embora a degradação da lignina se inicie em temperaturas mais baixas do que as observadas no caso da holocelulose (hemicelulose somada a celulose), o processo ocorre de uma forma mais lenta e, por isso, tal constituinte é o principal responsável pela formação do material residual,

representando cerca de 50% da sua própria massa inicial, a uma temperatura final de 450°C (SHAFIZADEH, 2012).

Desta forma, na decomposição térmica de biomassas, os produtos sólidos formados compreendem diversos compostos de carbono. De acordo com a temperatura que a biomassa é submetida, os sólidos produzidos podem variar de levemente alterados a completamente carbonizados, de amorfos a cristalinos, de partículas coloidais a grandes partículas, restando nenhuma ou pouca evidência do material de origem (KEILUWEIT et al., 2010).

1.6 Torrefação

A torrefação é um processo de pirólise leve que permite a homogeneização e densificação da energia da biomassa, que geralmente ocorrem em atmosfera inerte e baixas temperaturas entre 200°C e 300°C (WEN et al., 2014) em que a hemicelulose, a fração mais reativa da madeira, é decomposta (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006). As reações de desidratação e descarboxilação causam perda de massa da madeira, enquanto que o menor valor de aquecimento da madeira é amplamente conservado. De fato, o princípio básico da torrefação é a remoção de oxigênio e o enriquecimento do carbono do produto final. A biomassa torrefada tem menor razão de O/C em relação à biomassa original (WEN et al., 2014). Além disso, a biomassa torrefada tem uma maior densidade de energia e moagem, o que melhora o desempenho da combustão.

1.7 Tipos de carvões

Carvão ativado (ou carvão ativo) é o termo genérico usado para descrever uma família de adsorventes com uma área superficial elevada e estrutura porosa complexa resultante de processo de ativação física ou química (YALCIN et al., 2000). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à sua elevada área superficial específica, habilidade em adsorver uma ampla variedade de componentes e por apresentar custo muito menor em relação a outros (BISHOP; BISHOP, 2000).

Atualmente carvão mineral, resíduos agrícolas e agroindustriais lignocelulósicos são as principais fontes para a produção comercial de carvão ativado. Resíduos lignocelulósicos têm-se mostrado como sendo a melhor opção. Muitas pesquisas têm sido realizadas abordando a preparação de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas (KADIRVELU et al., 2003) tais como, casca de nozes (BANSODE et al., 2004; MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005), caroço de algodão (KADIRVELU; THAMARASELVI; NAMASIVAYAM, 2001), casca de arroz (KENNEDY; VIJAYA; SEKARAN, 2005), milho (DEMIRBAS, 2004; EL-HENDAWY, 2005), e outros resíduos industriais, como

serragem de madeira (CAO et al., 2002; ISMADJI et al., 2005; MARTINS et al., 2007) e rejeitos de café (BRUM et al., 2008; PEREIRA et al., 2008). A caracterização dos carvões ativados é apresentada, classicamente, pelas propriedades físicas (área superficial, massa específica aparente, etc.) e químicas (teor de cinzas, pH, condutividade elétrica, etc.).

Essas propriedades são correntemente utilizadas para caracterizar carvões ativados comerciais, fornecendo uma indicação do desempenho experimental destes carvões, principalmente visando algumas aplicações industriais, mas não caracteriza a habilidade de um carvão ativado em adsorver determinado contaminante, o que é fundamental saber para aplicações em meio ambiente.

Pesquisas demonstram que o desempenho mais eficiente do carvão ativado, em aplicações específicas, não corresponde aos parâmetros físico-químicos usualmente empregados. Por exemplo: carvões ativados de área superficial inferior à usualmente indicada podem apresentar-se mais eficientes na remoção de determinados componentes orgânicos (NG et al., 2002). Grupos funcionais, tais como carbonilas e carboxilatos, presentes na superfície do carvão ativado resultam em propriedades adsorptivas específicas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000b; EL-HENDAWY, 2005). Isto explica o grande interesse no desenvolvimento de carvões ativados com características específicas para determinadas aplicações, principalmente na área de meio ambiente.

Alguns dos trabalhos supracitados demonstram o desempenho satisfatório de carvões ativados, oriundos de resíduos, na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, mesmo aqueles de menor área superficial. Na realidade a capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada, não somente por sua área superficial total, mas também, por sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície dos poros. A dimensão dos poros do carvão determina a sua capacidade de adsorção. Sua estrutura química influencia nas interações com adsorbatos polares, apolares e seus sítios ativos determinam o tipo de reações químicas com outras moléculas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a). Por exemplo, carvões ativados com poros pequenos não irão adsorver moléculas de adsorbato grandes e carvões com poros grandes podem não ser capazes de reter moléculas de adsorbato pequenas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a).

Por meio do processo pirolítico, é possível converter resíduos lignocelulósicos em carvões ativados. Esse tipo de material possui atraentes propriedades de adsorção, que têm sido utilizadas para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise. Devido à degradação progressiva do meio ambiente, é esperado que o carvão ativado passe a desempenhar um importante papel na redução de poluentes (ISMADJI et al., 2005; HAYASHI et al., 2002).

Os carvões ativados apresentam uma estrutura complexa com diferentes tamanhos de poros, uma variedade de grupos funcionais na superfície, impurezas e irregularidades. Sua estrutura é constituída de átomos de carbono, ordenados em camadas hexagonais paralelas, intensamente vinculados por ligações tetraédricas. Vários heteroátomos são encontrados na matriz de carbono, incluindo oxigênio, nitrogênio e outros. Átomos sozinhos ou em grupos funcionais também são encontrados como carbonilas, carboxilas, fenóis, etc. Suas propriedades de adsorção são determinadas não somente por sua área superficial, mas também, por sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície do material. A carga elétrica dos grupos de superfície pode acentuar ou reduzir a adsorção das moléculas alvo na superfície do carvão ativado.

Se o adsorbato possui a mesma carga eletrostática da superfície do carvão ativado, ocorrerá a repulsão das moléculas, inibindo, então, o processo de adsorção. Por outro lado, a adsorção destas moléculas será acentuada se elas possuírem carga oposta à da superfície do carvão ativado. Portanto, o comportamento de adsorção do carvão não pode ser interpretado apenas com base na área de superfície. Assim, um carvão efetivo deve ter uma área superficial grande, com tamanho de poro próprio para reter as espécies alvo e com carga de superfície oposta à do adsorbato (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000b; AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a).

O carvão ativado é obtido por carbonização ou pirólise e subsequente ativação do material rico em carbono, usualmente de origem vegetal. Carvões ativados podem ser gerados a partir de uma variedade de materiais diferentes, entre eles: casca de coco, caroço de pêssago, serragem, lignina, bagaço de cana de açúcar, madeira, coque de petróleo, etc (AHMADPOUR; DO, 1996; BANSODE et al., 2003; KADIRVELU et al., 2003; MATTSON; MARK, 1971; MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005; NG et al., 2002). Elevada porosidade e, portanto, uma grande área superficial, são alcançadas por ativação deste material carbonizado em 700°C a 1100°C.

A ativação do carvão é uma modificação física em que a superfície das partículas é enormemente aumentada pela remoção de hidrocarbonetos (SHREVE; BRINK, 1980). Dois métodos são normalmente aplicáveis na fabricação do carvão ativado: (i) métodos físicos, que envolvem o aquecimento do material em atmosfera inerte (pirólise) a elevadas temperaturas e subsequente ativação com corrente de gases (CO_2 , H_2O , etc.), e (ii) métodos químicos, em duas etapas, consistindo em impregnar o material com reagentes ativantes e submetê-los ao aquecimento em atmosfera inerte (pirólise). A ativação consiste, essencialmente, na remoção e destruição parcial de produtos que permaneceram nos poros, após a carbonização.

As propriedades de um carvão ativado são influenciadas grandemente pela matéria-prima usada e pelas condições de ativação. Portanto, dependendo destes

fatores, os carvões podem ter propriedades adsorptivas diferentes e servir para utilidades específicas (HAYASHI et al., 2002).

Um fator importante na preparação de carvões ativados é a geração de poros, uma vez que, frequentemente, isso é o que determina sua utilidade, dada a natureza e características desses poros. A formação de poros, na superfície do carvão aumenta a sua área superficial, obtendo-se uma elevada área específica, o que promove um contato maior entre o carvão e o material a ser adsorvido. Isso proporciona um aumento no poder de adsorção por permitir que ocorra a ação capilar (YALCIN et al., 2000). Com um processo de produção adequado de carvão ativado, um número enorme destes poros é formado, portanto, a área total das paredes (superfície interna) é tão grande quanto a área externa, tornando sua superfície geométrica insignificante quando comparada com a superfície interna (PONEC; KNOR; CERNY, 1974).

A distribuição do tamanho dos poros de um carvão ativado é uma maneira útil de compreender as características do desempenho do material. Os poros no carvão ativado são classificados em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos (HU et al., 2003; MOLINA-SABIO et al., 1995; PONEC; KNOR; CERNY, 1974; STOECKLI et al., 2002). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define a distribuição de tamanhos dos poros (d_p) como mostrado na Tabela 2:

Tabela 2 – Tipos de poros e função

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	$d_p \approx 0,002 \mu\text{m}$	Contribuem para a maioria da área superficial, proporciona alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$0,002 \mu\text{m} < d_p < 0,05 \mu\text{m}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$d_p > 0,05 \mu\text{m}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: (IUPAC, 1982)

Tipos convencionais de carvão ativado têm, geralmente, estrutura tridispersa ou seja, apresentam simultaneamente micro, meso e macroporos. Desta forma, as propriedades de adsorção de tipos convencionais de carvão ativado praticamente não

exibem seletividade às moléculas de adsorbato de tipos diferentes (PONEC; KNOR; CERNY, 1974; STOECKLI et al., 2002). Quanto às propriedades químicas, o teor de umidade, expresso em porcentagem em relação ao peso original, afeta a capacidade adsorptiva dos carvões.

Para a adsorção de moléculas orgânicas a eficiência diminui à medida que o teor de umidade aumenta. Isso ocorre porque certos poros que estariam disponíveis para a adsorção estão preenchidos com moléculas de água. Uma das propriedades mais importantes de materiais de troca iônica consiste na capacidade de troca catiônica definida como a quantidade de um cátion intercambiável que pode ser capturado de uma solução. A capacidade teórica de troca iônica refere-se ao máximo nível de troca, expresso como a quantidade total de cátions intercambiáveis em uma quantidade específica de material, podendo ser determinada por uma análise química elementar da amostra (INGLEZAKIS et al., 2001).

O conteúdo de água no interior de um material adsorvente pode influenciar a determinação da capacidade de troca catiônica do material, de acordo com a técnica utilizada para medir a massa do mesmo (KLIEVE; SEMMENS, 1980).

Outra característica importante é a presença de minerais no carvão, que influenciam a medição da condutividade elétrica do mesmo. Um carvão ativado com grande quantidade de minerais terá uma condutividade elétrica elevada. O conteúdo de cinzas do carvão é definido como o resíduo presente no carvão após sua combustão. Esse resíduo é composto por minerais como sílica, alumina, magnésio e cálcio. No carvão ativado, os metais presentes nas cinzas podem provocar reações de catálise e atuar como interferentes, competindo com a substância a ser adsorvida (NG et al., 2002).

A identificação dos grupos funcionais na superfície do carvão é importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação de metais na estrutura destes materiais. Os métodos para a determinação dos grupos funcionais encontrados na superfície do carvão, incluem técnicas titulométricas e a espectroscopia de infravermelho (LIMA; MARSHALL, 2005; CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; EL-HENDAWY, 2005; RODRIGUES et al., 2006).

A determinação do potencial zeta possui importância na avaliação do tipo de polímero floculante a ser usado na floculação de materiais adsorventes pulverizados, além de ser de grande valia no auxílio à compreensão dos fenômenos interfaciais que ocorrem em processos de adsorção. De acordo com Cheremisinoff e Ellerbusch (1978), valores negativos de potencial zeta foram encontrados em pH neutro para alguns tipos comerciais de carvão ativado granular, tornando-se ainda mais negativos com um aumento do pH. O autor atribui este aumento do potencial zeta (maior carga elétrica negativa na superfície do material) como resultado da ionização de grupos superficiais ácidos (carboxílicos e fenólicos) na superfície do material ou da adsorção dos íons H^+

e OH^- na mesma.

1.8 Aplicação de carvões ativados na remoção de íons metálicos e matéria orgânica

O processo de adsorção apresenta-se extremamente versátil, sendo a técnica mais amplamente utilizada para a remoção de íons metálicos. Dentre as diversas tecnologias existentes, a utilização de resíduos lignocelulósicos como adsorventes na remoção de íons metálicos em águas residuárias tem se mostrado muito promissora. Observa-se, nos últimos anos, que a busca pelo desenvolvimento de carvões ativados de baixo custo tem sido a meta de diversos pesquisadores (BANSODE et al., 2004; BRUM et al., 2008; GUO et al., 2003; KADIRVELU et al., 2003; LIMA; MARSHALL, 2005; MARTINS et al., 2007; MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005; PEREIRA et al., 2008; RIVERA-UTRILLA et al., 2003; TOLES et al., 2000).

Algumas pesquisas demonstram a eficiência de carvões ativados na remoção de metais pesados em fase líquida. O trabalho de Bansode et al. (2004) apresenta o desempenho satisfatório de carvões ativados, oriundo de casca de nozes e submetidos à ativação com ácido fosfórico, na adsorção de íons metálicos, tais como Cu (II), Pb (II) e Zn (II), metais comumente encontrados em efluentes municipais e industriais. Toles et al. (2000) produziram vários carvões ativados de casca de amêndoa, usando diferentes métodos de ativação. Os carvões foram comparados entre si e com carvões comerciais quanto a algumas características: área superficial, grupos funcionais na superfície, remoção de matéria orgânica e íons metálicos, além de custo de produção. Os autores observaram os melhores desempenhos e custo de produção com o carvão ativado originado de casca de amêndoa e ativação com fluxo de ar sintético.

1.9 Contexto econômico

Em 2021, o setor florestal brasileiro foi responsável pela produção de 10,2 milhões de m^3 para fins industriais e pela participação de 7,5% do PIB Industrial no País, ano em que o PIB cresceu 4,6% (IBÁ, 2023).

Há uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos, produzidos diretamente em indústrias de processamento mecânico da madeira e como subprodutos nas indústrias de celulose e papel, painéis de madeira e biorrefinarias. A disponibilização dos resíduos, sem uma destinação adequada, gera graves problemas ambientais, como o assoreamento e poluição dos rios e gera problema econômico, pois impede o fornecimento de matéria-prima a outros processos industriais. Desta forma, a grande

disponibilidade e o baixo custo dos resíduos florestais têm despertado interesses quanto ao um melhor aproveitamento.

Em 2012, o Brasil possuía 7,39 milhões de hectares de área plantada (ABRAF, 2013) sendo os gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* os mais presentes. Em 2012, a área ocupada por plantios florestais de *Eucalyptus* e *Pinus* no Brasil totalizou 6,66 milhões de hectares, sendo 76,6% correspondente à área de plantios de *Eucalyptus* e 23,4% aos plantios de *Pinus*.

Em 2013 a área plantada com árvores no Brasil atingiu 7,60 milhões de hectares em 2013 (IBÁ, 2014), crescimento de 2,8% em comparação com os 7,39 milhões de hectares em 2012. Os plantios de árvores de eucalipto representaram 72,0% desse total e as árvores de pinus, 20,7%. Acácia, teca, seringueira e paricá estão entre as outras espécies plantadas no Brasil.

Em 2016, a área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 7,84 milhões de hectares, crescimento de 0,5% em relação ao ano de 2015, devido exclusivamente ao aumento das áreas plantadas com eucalipto (IBÁ, 2017).

Em 2022, a área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 9,93 milhões de hectares, crescimento de 21% em relação ao ano de 2016. Deve ser ressaltado que esse crescimento se deve à expansão em áreas degradadas. Em 2021 foi atingido o maior volume de produção de eucalipto, totalizando 38,9 m³ por hectare/ano, de 2014 a 2021 (IBÁ, 2023).

Desta forma, os resíduos lignocelulósicos representam grande potencial na geração de matéria-prima para a produção de pellet e biocarvão.

Em 2015, o município de Araraquara produziu cerca de 13257 t de resíduos de poda de árvores, dos quais, 561,6 t foram extraídas como lenha e encaminhadas para olarias e 67,88 t extraídos como galhos triturados e encaminhados aos assentamentos Bela Vista e Monte Alegre para compostagem e queima dos resíduos lenhosos, situados no município (Figura 1) (21°46'01.3"S 48°07'31.1"W). (Fonte: Departamento Autônomo de Água e Esgotos - Araraquara/SP).

1.10 Análise térmica

A análise térmica, neste trabalho, assume um papel fundamental no desenvolvimento inicial e caracterização do biocarvão derivado de resíduos lignocelulósicos. O biocarvão ou biochar, um complexo material poroso resultante da transformação pirolítica, é gerado por meio da conversão térmica da biomassa dentro de um ambiente fechado caracterizado por disponibilidade restrita de oxigênio e condições térmicas controladas, consistindo assim numa interação dinâmica de processos pirogênicos.



Figura 1 – Tratamento de resíduos sólidos do município de Araraquara

Fonte: 2017 © Google

Embora a configuração química e estrutural do biocarvão abranja uma marcada heterogeneidade, este tende a produzir em solução um ambiente de pH alcalino. Concomitante com esta variabilidade composta, outros atributos acompanham as matrizes de biocarvão, notadamente compreendendo carga carbonácea elevada e uma propensão para constituintes aromáticos. Esses atributos diversos sustentam sinergicamente o notável comportamento recalcitrante do biocarvão (TRAZZI et al., 2018).

A análise térmica é um método instrumental que permite a investigação dos comportamentos dos materiais frente à interferência do incremento da temperatura. Neste contexto, o biocarvão é um material de particular interesse, devido ao seu comportamento térmico, que fornece informações críticas sobre sua estabilidade, incluindo o ponto de ativação e ou porosidade peculiares (SAKHIYA; ANAND; KAUSHAL, 2020).

1.11 Azul de metileno

O azul de metileno (MB) é um corante catiônico (Figura 2), massa molar ($319,7 \text{ g mol}^{-1}$), que forma dímeros MB^+ em concentrações acima de $1 \cdot 10^{-15} \text{ M}$ ($16 \cdot \text{mg L}^{-1}$) (ADAMČÍKOVÁ; PAVLÍKOVÁ; ŠEVČÍK, 1999), agregados superiores com o aumento

de sua concentração (FORNILI; SGROI; IZZO, 1981) e decompõe-se em pH acima de 13 (ADAMČÍKOVÁ; PAVLÍKOVÁ; ŠEVČÍK, 1999). É sensível às mudanças na polaridade a seus arredores (HANDA et al., 1983). Um resumo de suas propriedades espectrais é apresentado na Tabela 3. A adsorção de MB é útil na determinação da capacidade de permuta catiônica e da superfície de minerais de argila e na diferenciação de montmorillonitas de ilitas ou caulinitas em misturas (HANG; BRINDLEY, 1970; TAYLOR, 1985).

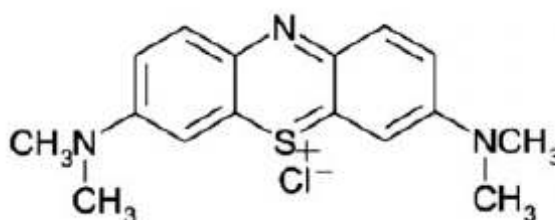


Figura 2 – Estrutura molecular do azul de metileno

Fonte: (CHENG et al., 2013)

Tabela 3 – Espécies e comprimentos de onda do azul de metileno em soluções aquosas

Espécies	λ (nm)
MB ⁺	664 ^a , 665 ^{b,c}
MBH ₂ ⁺	741
(MB ⁺) ₂	605
	697
(MB) ₃	580

Fonte: ^a (CENENS; SCHOONHEY, 1988); ^{b,c} (CHENG et al., 2013; MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016)

O corante MB em solução aquosa também é oxidado (cor azul) pelo oxigênio do ar quando exposto a este em agitação constante, incolor quando reduzido e obedece a Lei de Lambert Beer nas concentrações de $5 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-5}$ M ($1,6 \cdot \text{mg L}^{-1}$ a $16 \cdot \text{mg L}^{-1}$) (ADAMČÍKOVÁ; PAVLÍKOVÁ; ŠEVČÍK, 1999).

MB também é utilizado para avaliação prévia da capacidade adsorptiva de carvões a serem utilizados em determinadas aplicações, como remoção de microcistinas (KURODA et al., 2005), em ETAs e ETEs, sendo utilizado como representante para simular capacidades adsorptivas com relação às moléculas orgânicas de tamanho médio (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001).

Uma das medidas de manutenção da saúde pública é fornecer à população acesso à água tratada de forma eficaz e que garanta a satisfação de suas necessidades básicas como alimentação, profilaxia, asseio, limpeza dos ambientes (OLIVEIRA;

SILVA; VIANA, 2013). Desta forma, para que isto ocorra, as estações de tratamento de água (ETAs) devem atender a uma série de requisitos como dimensões adequadas, impermeabilização de boa qualidade, canais de escoamento bem calculados, e o uso de insumos destinados ao contato primário com a água a ser tratada atendendo à normas de qualidade nacionais e quando cabível internacionais (BRASIL, 2011).

De grande importância para o tratamento de água é a qualidade do carvão utilizado nos filtros, sendo este determinante para a eficiência do tratamento (KURODA et al., 2005). O carvão comumente utilizado em plantas de tratamento de água é o carvão antracitoso, que é de origem mineral. Este possui alta resistência ao cisalhamento a que são submetidos nos leitos filtrantes, dureza e rigidez estrutural. Embora sua área superficial e porosidade não sejam altas, seu custo é acessível e possui boa oferta de fornecedores. Alguns trabalhos têm apontado o potencial do uso de biocarvões em plantas de tratamento de água potável (DIAS et al., 2007) na remoção de poluentes específicos, sendo uma alternativa economicamente viável para países em desenvolvimento, nas quais os investimentos nas instalações e na melhoria da qualidade são precários (GWENZI et al., 2017).

O uso de resíduos para preparo de biocarvões seguem as orientações de legislações, como o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), as quais encorajam e sistematizam o reuso, quando possível, de resíduos de forma sustentável e ambientalmente correta. Devido à falta de padronização e sistematização de seu uso (DIAS et al., 2007), o biocarvão de resíduos ainda não é uma realidade nas ETAs, porém trabalhos como o de Cheng et al. (2013), que produziram biocarvão da blenda entre lodo de esgoto e serragem de pinus, testando-o na adsorção de MB, Brum et al. (2008) produziram carvão ativado de casca de café, ativado com $ZnCl_2$ e demonstraram adsorção eficiente de fenol e MB, Bernardo et al. (2016) produziram biocarvão de casca de batata inglesa ativado com K_2CO_3 e adsorveram diclofenaco. Muitos outros trabalhos indicam a viabilidade de se utilizar biocarvões de resíduos de biomassas agrícolas diretamente em ETAs.

O uso de biocarvões deve ser encorajado e investigado na produção de água potável e ter aferido sua influência na água final, tanto nos aspectos microbiológico, atenuação das concentrações de orgânicos, inorgânicos, organolépticos, subprodutos da desinfecção por cloro, pesticidas, herbicidas, hormônios e medicamentos, cujos metabólitos e excedentes são eliminados via urinária (GWENZI et al., 2017).

Biocarvões de matrizes lignocelulósicas normalmente são desenvolvidos e testados utilizando-se compostos orgânicos (GUILARDUCI et al., 2006), metais (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2017), fármacos (BERNARDO et al., 2016) e corantes (TU et al., 2016).

A grande prioridade de um carvão no tratamento de água é a remoção de cor

e turbidez remanescentes dos processos de coagulação, floculação e decantação em ETAs cujo manancial é superficial ou subterrâneo. Esses dois parâmetros são indicadores da presença de matéria orgânica na água superficial. Demais substâncias são também importantes, porém, não é produtivo eliminá-las totalmente no processo de tratamento principal, no qual parcela significativa da matéria orgânica é removida e conseqüentemente, grande parcela das substâncias indesejáveis à água potável. Deve-se frisar que uma planta de tratamento de água não é adequada para remoção de uma infinidade de substâncias. O propósito principal desta é tornar a água proveniente de manancial superficial ou subterrânea potável, respeitando determinado nível de contaminantes presentes (BRASIL, 2011), os quais não são completamente removidos.

Sendo assim, os biocarvões produzidos neste trabalho foram avaliados quanto à sua adequação quanto a remoção de cor, turbidez, ferro, capacidade de filtração e sua influência na diminuição de características indesejáveis da água bruta (água não tratada). Os biocarvões foram caracterizados de acordo com características relevantes, análise imediata para obtenção de umidade, carbono fixo, carbono volátil e cinzas, pH, densidade, infravermelho (obtenção dos possíveis grupos funcionais), índice de iodo, índice de azul de metileno, PCZ, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS.

1.12 Demanda Química de Oxigênio

A análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO), parâmetro analítico e operacional de controle utilizada para efluentes (APHA, 2022), é uma técnica interessante se utilizada no tratamento de águas, pois assume um papel fundamental na avaliação da qualidade da água e na formulação de estratégias de tratamento eficazes. A DQO é um parâmetro analítico que quantifica a quantidade de matéria orgânica presente em uma amostra de água ou efluente, representada desta forma, pela quantidade de oxigênio consumida para oxidar quimicamente a matéria orgânica em compostos inorgânicos estáveis, geralmente CO_2 e água.

A importância da análise de DQO reside em quantificar fontes múltiplas pelas quais a matéria orgânica pode se originar na água, incluindo resíduos industriais, esgoto doméstico, agricultura e várias atividades humanas. Esta matéria orgânica pode ser altamente contaminante e, se não tratada adequadamente, pode causar graves danos aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana. Portanto, a avaliação precisa da DQO é fundamental para determinar a carga orgânica e a eficiência dos processos de tratamento de água, garantindo simultaneamente a conformidade com os padrões ambientais e de saúde.

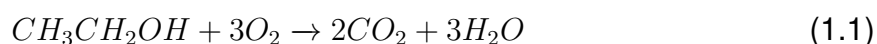
A análise de DQO confere inúmeras vantagens de execução sobre outras análises de qualidade da água. Ao contrário da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO),

a DQO não necessita de períodos de incubação prolongados, fornecendo assim resultados rápidos e precisos. Além disso, a DQO é menos suscetível a interferências, abrangendo a oxidação de compostos orgânicos refratários e biodegradáveis (HAANDEL; LETTINGA; G., 1994).

No contexto do tratamento de água, a análise de DQO pode ser considerada para otimizar processos e sistemas de tratamento. Ao monitorar os níveis de DQO em vários estágios do processo, as fontes de poluição podem ser identificadas e a eficiência do tratamento pode ser determinada. Isso permite o ajuste fino das estratégias de tratamento, facilitando a remoção eficiente de matéria orgânica e melhorando a qualidade da água tratada.

A matéria orgânica presente em águas brutas e residuais pode manifestar-se em dois estados distintos: em solução, onde a maior parte é prontamente biodegradável, e em suspensão, com biodegradação ocorrendo de forma mais lenta (HAANDEL; LETTINGA; G., 1994).

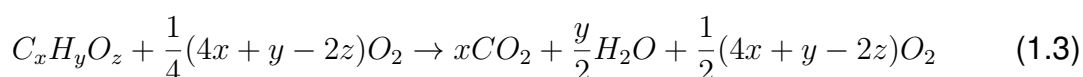
A DQO é uma variável relacionada à presença de espécies reduzidas em compostos de uma amostra. Ela representa a quantidade de oxigênio necessária para sua oxidação completa, como exemplificado a seguir:



No primeiro exemplo, pode-se constatar que a oxidação de 46 g de etanol requer a utilização de 96 g de oxigênio molecular (O_2). Além disso, uma solução contendo 46 mg L^{-1} de etanol apresenta uma DQO equivalente a 96 mg L^{-1} .

Em relação à oxidação de 34 g de sulfeto de hidrogênio, são necessários 64 g de oxigênio molecular (O_2). Portanto, uma solução com 34 mg L^{-1} de sulfeto de hidrogênio apresentará uma DQO de 64 mg L^{-1} .

Para estimar a DQO teórica de uma determinada substância, podemos basear-nos na reação de oxidação completa de um composto orgânico genérico com a fórmula molecular $C_xH_yO_z$, conforme representado na Eq. 1.3 a seguir (HAANDEL; LETTINGA; G., 1994):

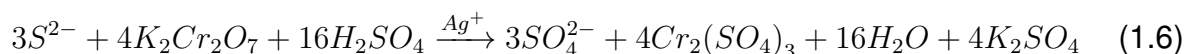
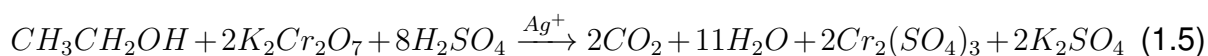


Neste cenário, de acordo com a estequiometria da reação 1.3, a DQO (Demanda

Química de Oxigênio) do composto orgânico em questão pode ser determinada por meio da seguinte expressão:

$$DQO_{Total} = 8 \frac{(4x + y - 2z)}{(12x + y + 16z)} \frac{mg_{DQO}}{mgC_XH_YO_Z} \quad (1.4)$$

A maioria das substâncias oxidáveis, tanto orgânicas quanto inorgânicas, encontradas em águas residuais, podem ser rapidamente quantificadas por meio de sua reação com dicromato sob condições ácidas e quentes, conforme descrito nas equações abaixo:



A Equação 1.7 representa a reação de oxidação do ácido ftálico pelo íon dicromato em um ambiente caracterizado por um excesso de ácido sulfúrico. Esta reação ocorre no âmbito do processo de digestão da substância utilizada como padrão primário para a quantificação da DQO, ou seja, o hidrogenoftalato de potássio (KHP).



Por meio da equação de uma curva de calibração, preparada com soluções de diferentes concentrações de hidrogenoftalato de potássio, a DQO é quantificada pela quantidade produzida de íons crômico (Cr^{3+}), de coloração azul. No meio reacional esses íons apresentam-se em tons de verde escuro devido à presença de íons cromato no meio reacional, os quais conferem cor laranja. São adotadas as seguintes formas de representação da matéria carbonácea (SPERLING; M., 1996a; SPERLING; M., 1996b; SPERLING; M., 1996a):

- DQO bruta afluente: representa a DQO total (solúvel e em suspensão) de entrada. Essa consideração deve-se ao fato dos processos de tratamento com decantação primária dos afluentes removerem apenas cerca de 2/3 dos sólidos em suspensão. Os sólidos em suspensão de entrada são adsorvidos pela biomassa, hidrolisados e convertidos em sólidos solúveis. Dessa forma, tanto o material solúvel quanto o particulado, na saída, devem ser computados como substrato a ser removido;

- DQO filtrada efluente: representa os compostos orgânicos solúveis na saída e algumas substâncias inorgânicas que podem interferir (oxidadas também pelo dicromato). Essa consideração é feita pela necessidade de remoção dos sólidos em suspensão (sólidos biológicos) dos efluentes em processos que utilizam decantação secundária. Portanto, não há sentido considerar a DQO total efluente, pois pode ser maior que a DQO afluente, devido à elevada concentração de matéria orgânica em suspensão, representada pela população microbiana. A qualidade do efluente final do sistema de tratamento depende da DQO solúvel, indicativo do desempenho do reator e da DQO em suspensão, indicativo do desempenho da unidade de decantação final.

Segundo APHA (2005), compostos orgânicos voláteis podem ter menor contato com o agente oxidante da fase líquida. Sulfato de mercúrio deve ser adicionado à solução digestora para evitar que íons Cl^- , Br^- e I^- precipitem o íon Ag^+ , usado como catalisador.

Para o presente trabalho, foi utilizado a metodologia de DQO com valores abaixo de $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (APHA, 2022) devido a água estudada e utilizada ter sido água potável, na qual não estão presentes interferentes em quantidades relevantes nos ensaios.

Parte I

Preparação Da Pesquisa

2 Objetivos

Objetivo Geral O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência e aplicabilidade de biocarvões obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos em meio aquoso.

Objetivos Específicos

- a Avaliar com precisão os parâmetros necessários para a obtenção de biocarvões por análise termogravimétrica e testes subsequentes, identificando temperaturas ideais para otimizar o desenvolvimento e eliminando a necessidade de torrefação em várias condições de temperatura.
- b Investigar o desenvolvimento de biocarvões a partir de biomassas de poda de árvores urbanas e casca de amendoim, bem como sua aplicação na melhoria dos parâmetros de qualidade da água, como cor, turbidez, ferro e corantes como azul de metileno em meios aquosos, utilizando ensaios de adsorção em coluna.
- c Criar um roteiro para avaliar o potencial do uso de carvão derivado de resíduos celulósicos como meio de adsorção no tratamento de água residual e potável, além de verificar sua conformidade com a legislação brasileira

Parte II

Materiais e Métodos

3 Materiais E Métodos

3.1 Coleta das biomassas

3.1.1 Poda urbana

A amostra de resíduos de poda foi coletada na Cooperativa Acácia de Coletores (21°46'01,3"S 48°07'31,1"W), em parceria com o Departamento Autônomo de Água e Esgotos da cidade de Araraquara (DAAE). A amostra foi previamente moída por um trator acoplado a um triturador na coleta (Figura 3) e estes resíduos foram tratados no Horto da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp de Araraquara, para serem homogeneizados e submetidos à secagem em estufa com circulação de ar a 60 °C, da Soc. Fabel Ltda., Modelo 170, Voltagem (220 V), potência (4500 W), por sete dias.



Figura 3 – Sistema de beneficiamento de poda urbana do município de Araraquara

Fonte: Autor

Após secagem, as amostras de poda foram moídas em moedor de facas rural (Figura 4) e peneiradas em peneira com malha de 2,00 mm, da Bronzinox LTDA, Brasil. Após esta etapa, os resíduos (BM) foram reservados para a obtenção de biocarvões.

Para as caracterizações por TG, AI, FTIR, parte do material peneirado foi submetido a moagem criogênica em moinho Spex Certiprep 6800 Freezer/Mill (Figura 5). A moagem criogênica foi executada em 2 ciclos de moagem, 2 min de pré-congelamento,

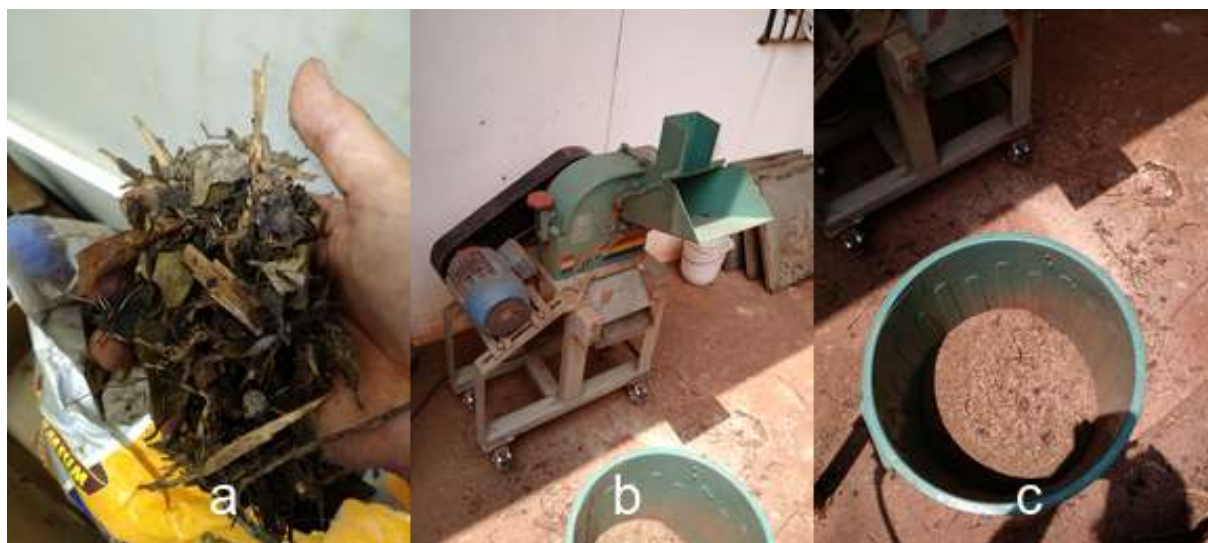


Figura 4 – (a) poda bruta triturada, (b) moedor de facas rural, (c) serragem de poda

Fonte: Autor

3 min de moagem, 1 min de congelamento, fornecendo tamanho de partícula entre 0,03 mm a 0,10 mm.



Figura 5 – Moedor criogênico Spex Certiprep 6800 Freezer/Mill

Fonte: Autor

3.1.2 Casca de amendoim

Três sacas de amostras de casca de amendoim foram coletadas no sítio Santa Terezinha (Dumond/SP) ($21^{\circ}15'49,1''\text{S}$ $47^{\circ}57'39,4''\text{W}$), pertencente a empresa familiar Agroindústria Agostinho (Dumond/SP). O amendoim cuja casca obtida foi coletado em 15/03/2018, da variedade Runner L3, cultivado na Fazenda Santa Elisa I (Sertãozinho/SP) (arrendada) ($21^{\circ}07'47,9\text{S}$ $48^{\circ}04'46,8\text{W}$). A amostra foi previamente moída por um moedor de facas e estes resíduos foram encaminhados ao Horto da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp de Araraquara, para serem homogeneizados e submetidos à secagem em estufa por sete dias conforme foi feito com os resíduos de poda BM.

Após tratamento, a casca de amendoim foi peneirada em uma Peneira de Teste de Laboratório A Bronzinox, abertura 2,00 mm. Após esta etapa, estes resíduos (BMA) foram reservados para a obtenção de biocarvões e determinação termogravimétrica da temperatura de torra. Foram confeccionados pellets de 50 mg em um molde macho-fêmea (Figura 6) com diâmetro interno de 65 mm e compressão em prensa hidráulica (Figura 7) com pressão de 1t, os quais foram usados para determinar a temperatura de torra dos pellets de casca de amendoim. O uso de pellets em determinações termogravimétricas proporciona melhor resolução dos sinais analíticos.

3.2 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das amostras foi determinada por meio de Análise Termogravimétrica, realizada em aparelho SDT 2960-simultâneo TG-DTA, da TA Instruments, o qual é equipado com uma termo-balança horizontal capaz de operar simultaneamente nos modos TG/DTA, acoplado a um forno que pode ser programado desde a temperatura ambiente até 1500°C , capacidade de pesagem de 200 mg (350 mg incluindo os cadinhos) e sensibilidade de $0,001^{\circ}\text{C}$.

Para esta análise, foram acondicionadas em cadinho de alumina cerca de 10,0 mg de amostras dos materiais estudados, sob atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente, (aproximadamente 25°C), até a temperatura final de 1000°C (DIAS et al., 2017).

3.3 Simulação da torrefação

O procedimento de determinação da estabilidade térmica foi utilizado para aferir o processo de torra como um critério objetivo de seleção de temperatura final pela análise do resíduo de formação utilizado em 3.2.

**Figura 6** – Molde macho-fêmea 65 mm**Figura 7** – Prensa hidráulica

Fonte: Autor

Para determinar a temperatura final de torrefação por meio da técnica termogravimétrica, foi conduzido um procedimento no qual a temperatura final foi variada, estabelecendo-se diferentes temperaturas finais. O objetivo desse procedimento foi obter um regime de torrefação otimizado para os pellets de casca de amendoim, resultando em maximização do rendimento em sólidos.

Os pellets produzidos foram submetidos a testes de estabilidade térmica de acordo com o procedimento 3.2, utilizando-se rampas de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir temperaturas finais de 180°C , 200°C , 220°C , 240°C , 260°C , 280°C e 300°C , com um tempo de retenção de 30 min. Durante esses ensaios, foram feitas as seguintes análises: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

3.4 Preparo de biocarvões

A partir das amostras de biomassa BMA (Figura 4), foram preparadas amostras peneiradas a granulometria de 1 mm e 2 mm, respectivamente e posteriormente torrefados em forno programável (EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG equipment and Controls Inc.) em restrição de oxigênio, seguindo taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280°C e tempo de residência de 30 min, formando os biocarvões BMA260, BMA280 e BMA300 (DIAS et al., 2017).

Cada biocarvão foi preparado separadamente e, após a retirada do forno, foram resfriados em dessecador e armazenadas em frascos. O aspecto obtidos para os biocarvões era da forma granular.

Foram preparados *pellets* de BMA com uso de moldes de aço inoxidável (macho e fêmea) e compactados em prensa hidráulica aplicando pressão de 4 t.

3.5 Caracterização dos biocarvões

A caracterização físico-química dos biocarvões foram realizadas por meio de algumas propriedades físicas e químicas, tais como: estabilidade térmica e análise imediata (umidade, carbono fixo, carbono volátil e cinzas) por termogravimetria (TG/DTG), pH, densidade, grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), PCZ e análise elementar (CHNS/O).

3.5.1 Análise Imediata

A análise imediata das amostras foram realizadas por meio do método termogravimétrico iniciando-se à temperatura ambiente até 110 °C, com uma taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹ em uma atmosfera de CO₂ com um vazão de 110 °C min⁻¹, isoterma de 15 min em atmosfera de CO₂, aquecimento em atmosfera de CO₂ de 110 °C a 600 °C com taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹, isoterma durante 30 min em atmosfera de CO₂ e, isoterma durante 30 min em atmosfera de ar sintético com vazão de 110 mL min⁻¹ C (TORQUATO et al., 2017). Com esta sequência, foram obtidos os parâmetros umidade, voláteis, carbono fixo, e cinzas.

3.5.2 Estabilidade em meio aquoso

Os biocarvões obtidos BMA260, BMA280 e BMA300 foram levados à formação de pellets, utilizando 700 mg de carvão, colocados em moldes de aço inoxidável e submetidos a pressão de 4 t por prensa hidráulica. Após a peletização, foram colocados em 50 mL de água deionizada por 24 h para verificar se permaneceram íntegros mesmo após agitados (DIAS et al., 2017).

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS)

A morfologia dos biocarvões foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias geradas por contraste topográfico por meio de um equipamento FEG-MEV (JEOL, modelo 7500F) acoplado com EDS (analisador de energia de raios X dispersos), possibilitando obter a composição de metais na superfície das amostras. Para aquisição das imagens MEV, foram utilizadas resoluções 5.000X, 10.000X, 25.000X, 50.000X e 100.000X e voltagem de aceleração de 2,0 kV. Para realização das análises EDS foi utilizada voltagem de aceleração de 10 kV.

Pelo processamento de imagens via software ImageJ (versão 2:1.54f-1), foram obtidas informações sobre porosidade e tamanho de poros (ASTUTI; WIBOWO; AYUB, 2018).

3.5.4 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada de experimento dos 11 pontos (GUILLARDUCI et al., 2006; REGALBUTO; ROBLES, 2004). O procedimento consiste em se preparar uma mistura de 50 mg do adsorvente com 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 M, e medir o pH após equilíbrio de 24 horas. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, e uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, tem-se o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

3.5.5 Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada-se usando um balão volumétrico de 10 cm³. De cada amostra de biocarvão foram coletadas quantidades para preencher três frascos. Os frascos foram tapados, compactados para um volume constante por choques leves contra uma mesa e pesado. A densidade aparente foi calculada pela Eq. 3.1 (AHMEDNA et al., 1997).

$$\text{Densidade aparente (g cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}(\text{g})}{\text{volume}_{\text{amostra}}(\text{cm}^3)} \quad (3.1)$$

3.5.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho FTIR

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões. Para tanto, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio, com transformada de Fourier, modelo VERTEX 70 da BRUKER, detector DLaTGS, faixa de leitura de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, com acessório ATR (Reflectância total atenuada), o que permitiu proceder a análise sem uso de KBr. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 24 h, a 100 °C. Posteriormente, foram trituradas e inseridas no equipamento, sem adição de KBr (KENNEDY; VIJAYA; SEKARAN, 2005).

3.5.7 pH

As suspensões de biocarvões em água (1% m/m) foram aquecidas até 90 °C e submetidas a agitação contínua, durante 20 min, e depois arrefecidos até a temperatura ambiente. O pH da suspensão foi subsequentemente determinado com um medidor Thermo Orion pH-ISE (AHMEDNA et al., 1997).

3.5.8 Análise elementar CHNS

Para análise elementar, foi utilizado o Analisador Elementar Fisons-EA1108, com capacidade de determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio em materiais orgânicos e de matrizes orgânicas. A técnica utiliza combustão em meio de oxigênio puro para a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (HESAS et al., 2013).

3.6 Avaliação da adsorção do azul de metileno

Essa avaliação foi realizada por ensaios de adsorção estáticos (ensaios de equilíbrio em batelada). No presente trabalho, esses ensaios foram adotados para a avaliação da capacidade de atenuação da concentração de soluções de azul de metileno, em várias concentrações iniciais, com a finalidade de verificar a capacidade adsortiva.

Desta forma, tomaram-se porções de 100 mg dos biocarvões produzidos neste trabalho e carvão antracitoso (CANT) moído como material de referência.

Os carvões foram macerados em almofariz de ágata, peneirados em malha 250 μ m, lavados 7 vezes com água deionizada utilizando tubos plásticos de centrifugação com tampa rosqueável, agitados por 1 minuto em aparelho agitador de tubos de ensaio, centrifugados à 3.000 rpm, secos em estufa à 100 °C por 24h e armazenados para os ensaios de adsorção.

3.6.1 Ensaios de adsorção em batelada

Ensaios de adsorção em batelada foram empregados na seleção preliminar dos possíveis meios reativos e na avaliação da atenuação de solução de azul de metileno. Esses ensaios consistem em colocar o carvão ativado e a solução do contaminante em frascos de vidro e monitorar, ao longo do tempo, a variação da concentração de equilíbrio do contaminante.

O desempenho dos carvões ativados para adsorção de composto orgânico foi investigado utilizando-se soluções aquosas de azul de metileno. Uma solução padrão matriz de 1000 mg L⁻¹ foi preparada em água deionizada. A partir da solução matriz,

por diluições, foram obtidas soluções padrão de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e foi construída curva espectrofotométrica, sendo esta linear na faixa de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo utilizada na quantificação das soluções após adsorção (MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016). O azul de metileno tem uma absorbância máxima no comprimento de onda (visível) de 665 nm.

Para os ensaios, prepararam-se as soluções de azul de metileno de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e, em conjunto com um branco, procederam-se os ensaios de adsorção em triplicata, tomando-se 300 mL das soluções de MB em erlenmeyers de 500 mL, para cada concentração e 300 mg de amostra de cada biocarvão, monitorando o decréscimo na concentração do azul de metileno coletando-se alíquotas de 3 mL, centrifugando e medindo-se a absorbância em cubeta de 1 cm de passo óptico, contra curva previamente criada.

A capacidade de adsorção no equilíbrio q_e (mg g^{-1}) ou quantidade de corante adsorvida no biocarvão foi calculada pela Eq. 3.3, e a eficiência de remoção ER (%) calculada pela Eq. 3.2, sendo estes parâmetros suporte para ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson:

$$ER = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (3.2)$$

$$q_e = \frac{V \times (c_0 - c_e)}{m} \quad (3.3)$$

na qual:

- c_0 concentração inicial do corante;
- c_e concentração do corante no equilíbrio no tempo t ;
- V volume da solução de corante e
- m massa do biocarvão.

3.6.1.1 Modelagem da cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos de adsorção foram estimados utilizando-se dados da seção 3.6.1, cujos experimentos foram realizados à temperatura constante de $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ com a concentração inicial de MB de 5 mg L^{-1} . As amostras foram colhidas em intervalos de 30 minutos, centrifugadas e analisadas quanto às concentrações de MB residual. Os dados cinéticos foram analisados utilizando modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem é geralmente expresso, na sua forma linearizada pela Eq. 3.4 (ACHARYA et al., 2009):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.4)$$

A constante cinética k_1 pode ser determinada graficando-se valores de $\ln(q_e - q_t)$ contra valores de t .

A equação de pseudo-segunda ordem é expressa, na sua forma linearizada, pela Eq. 3.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

No caso de haver ajuste dos dados experimentais na equação de pseudo-segunda ordem, o gráfico de t/q_t contra t da Eq. 3.5 resulta em uma relação linear. Por meio da inclinação da reta, esta equação fornece a capacidade de adsorção q_e .

3.6.1.2 Isotermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson

O modelo de isoterma de Langmuir (HARIS; SATHASIVAM, 2009) assume como uniformes as energias de adsorção na superfície e não transmigração de adsorbato no plano da superfície do adsorvente. A adsorção de Langmuir é um modelo baseado na hipótese física de que não há interação entre moléculas adsorvidas e a energia de adsorção em toda a superfície de cobertura. Também não há transmigração do adsorvente no plano da superfície do adsorvente. O modelo pode ser expresso pela Eq. 3.6 e sua forma linearizada (Eq. 3.7).

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.7)$$

O modelo de isoterma de Freundlich (Eq. 3.8) assume que a adsorção ocorre de forma heterogênea na superfície do adsorvente, com sítios de ligação desiguais disponíveis e com diferentes energias de adsorção. Desta forma, os sítios de ligação mais fortes na superfície são ocupados primeiro e a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação dos sítios, e desta forma, reduzindo a adsorção com o tempo (LONAPPAN et al., 2016; HARIS; SATHASIVAM, 2009).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

A forma integrada da equação pode ser escrita como (Eq. 3.9):

$$\ln(q_e) = \ln(K_L) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e) \quad (3.9)$$

Tendo em vista as Eq. 3.4 a 3.9, tem-se:

C_e	concentração no equilíbrio de MB em solução, mg L^{-1} ;
C_0	concentração inicial de MB, mg L^{-1} ;
k_1	constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem, $1/\text{min}$;
k_2	constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem, g (mg min)^{-1} ;
K_F	Constante de equilíbrio da Isoterma de Freundlich;
K_L	Constante de equilíbrio da Isoterma de Langmuir, L mg^{-1} ;
m	massa do sorvente, g ;
q_e	capacidade de adsorção de MB no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, mg g^{-1} ;
q_m	capacidade de adsorção máxima, mg g^{-1} ;
q_t	quantidade adsorvida por unidade de peso do adsorvente no tempo t , mg g^{-1} .

Redlich e Peterson propuseram, em 1959, uma isoterma (Equação 3.10) que possui características das isotermas de Langmuir e de Freundlich (MENDES et al., 2016):

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad (3.10)$$

na qual:

q_e	quantidade de soluto por unidade de peso do adsorvente (mg/g)
C_e	concentração do soluto na solução no equilíbrio (mg/L)
$K_R(\text{L g}^{-1})$ e $a_R(\text{L mg}^{-b_R})$	são as constantes de Redlich-Peterson
b^R	expoente que varia de 0 a 1 e representa a intensidade da adsorção

No contexto da equação de Redlich-Peterson, quando o expoente b_R é igual a 1, a equação se simplifica para o modelo de Langmuir. Por outro lado, quando o termo $a_R C_e^{b_R}$ é significativamente maior que 1, o modelo tende a convergir para a equação de Freundlich. Liu e Liu (2008) documentaram que a equação de Redlich-Peterson tem sido utilizada no estudo da adsorção de íons de zinco por diversos tipos de adsorventes.

3.7 Ensaios de adsorção em coluna

Ensaios de coluna foram realizados para complementação da avaliação do meio reativo por meio dos ensaios em batelada, já que simularão as condições de fluxo

em meio poroso. O ensaio consiste em percolar a solução do contaminante numa coluna cilíndrica preenchida com o material reativo. É feito, então, o monitoramento da concentração do contaminante na saída da coluna.

O dispositivo montado para este ensaio foi uma coluna constituída de um cilindro de PVC transparente, com diâmetro interno de 1,5 cm e 20,0 cm de comprimento útil. Em ambas as extremidades do cilindro, foram fixados registros de PVC rosqueados nas conexões de alimentação e descarga da solução contaminante.

A solução testada foi armazenada em um recipiente de polietileno com alimentação por gravidade. A solução eluída foi coletada em uma proveta e seu volume registrado continuamente. Procedimentos similares foram realizados por (KOMNITSAS; BARTZAS; PASPALIARIS, 2004a; KOMNITSAS; BARTZAS; PASPALIARIS, 2004b) em ensaios de coluna visando à aplicação de meios reativos em Barreiras Reativas Permeáveis na remoção de contaminantes em águas subterrâneas.

As colunas de PVC transparente (Figura 8) foram preenchidas com os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM, utilizando 20,0 cm de comprimento por 1,5 cm de diâmetro interno. O volume calculado foi de 35,3 cm³.

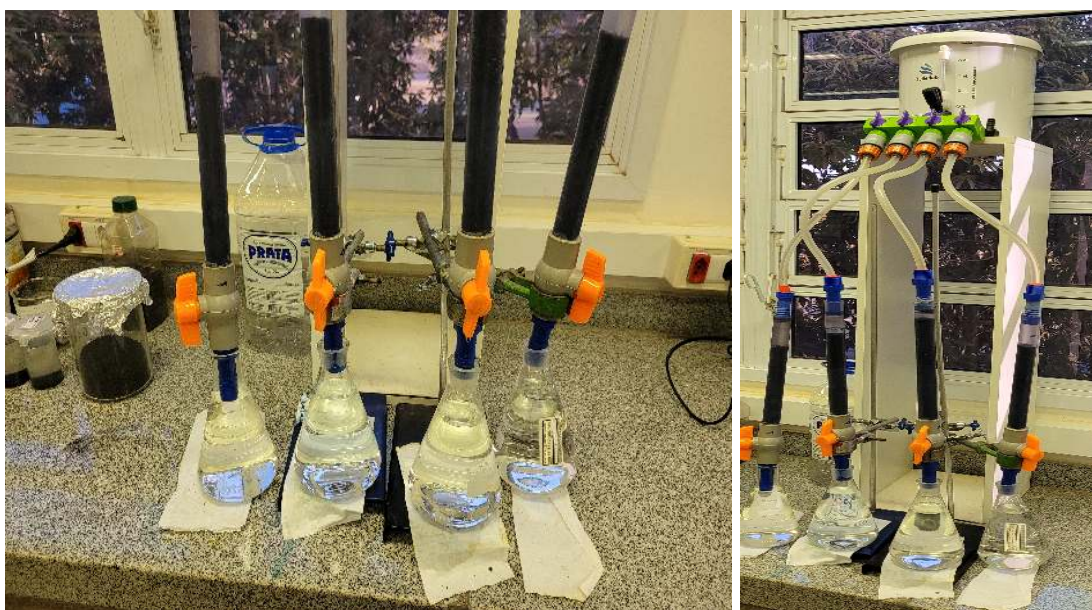


Figura 8 – Colunas de PVC transparente de 25 cm x 1,5 cm de diâmetro interno

Fonte: Autor

3.8 Demanda Química de Oxigênio

As medições de DQO foram realizadas utilizando-se o método 5220 D, refluxo fechado, método colorimétrico com as alterações do método 5220 B para soluções com baixos valores de DQO (APHA, 2022) e uso de solução de dicromato de potássio 0,004167M titulado com FAS 0,025M padronizado.

Atividades experimentais para produção de biocarvão, análise térmica, pH, densidade aparente e ensaios de adsorção com azul de metileno foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica (vinculado ao Departamento de Química Analítica do IQ-UNESP), conduzidas pelo presente grupo a partir de 2013 (SANTOS, 2005).

Os ensaios de determinação de índice de iodo, DQO, PCZ foram realizados no laboratório de resíduos do IPBEN IQA.

3.9 Softwares utilizados

Para alcançar os objetivos deste trabalho foram utilizados, para estatística, cálculos e plotagem de gráficos os seguintes softwares:

- TeXstudio, versão 4.6.3, (escrita em LaTeX)
- LibreOffice Calc, versão 7.6.2.1 (cálculos)
- Biblioteca pgfplots, do LaTeX (cálculos e gráficos)
- Python, versão 3.11.5, biblioteca matplotlib (cálculos e gráficos)
- R, versão 4.3.1-2 (cálculos e gráficos)
- Jamovi, versão 2.4.9.0, (interface gráfica para uso do R)
- ImageJ, versão 2:1.54f-1 (software que permite quantificar porosidade de superfície)

Todos os softwares foram executados, em suas configurações padrão, em um computador portátil arquitetura x86-64, sobre o sistema operacional Arch Linux em suas versões mais atualizadas e kernel 6.5.7-zen1-1-zen.

Parte III

Resultados e Discussão

4 Resultados E Discussão

4.1 Rota experimental

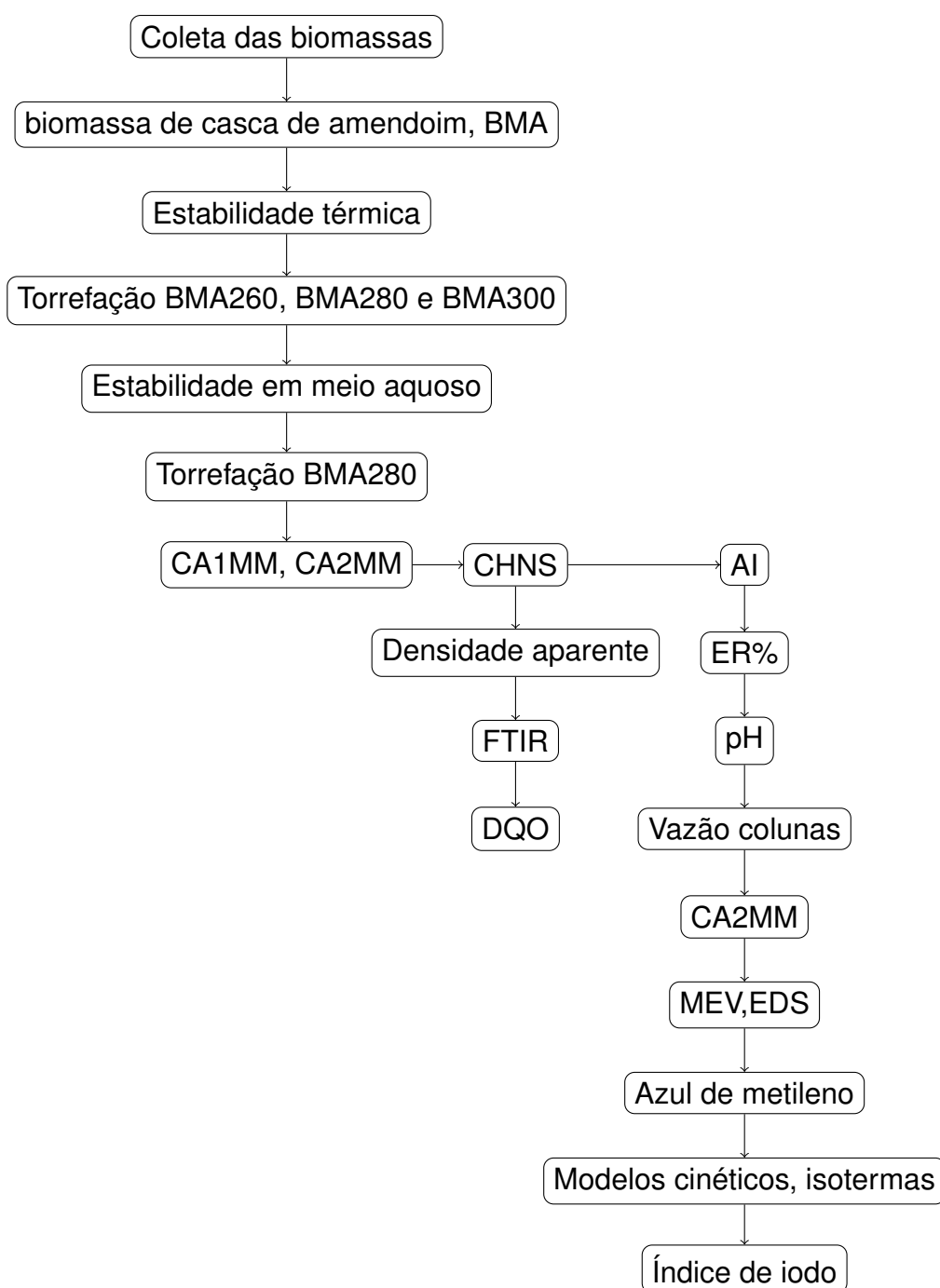
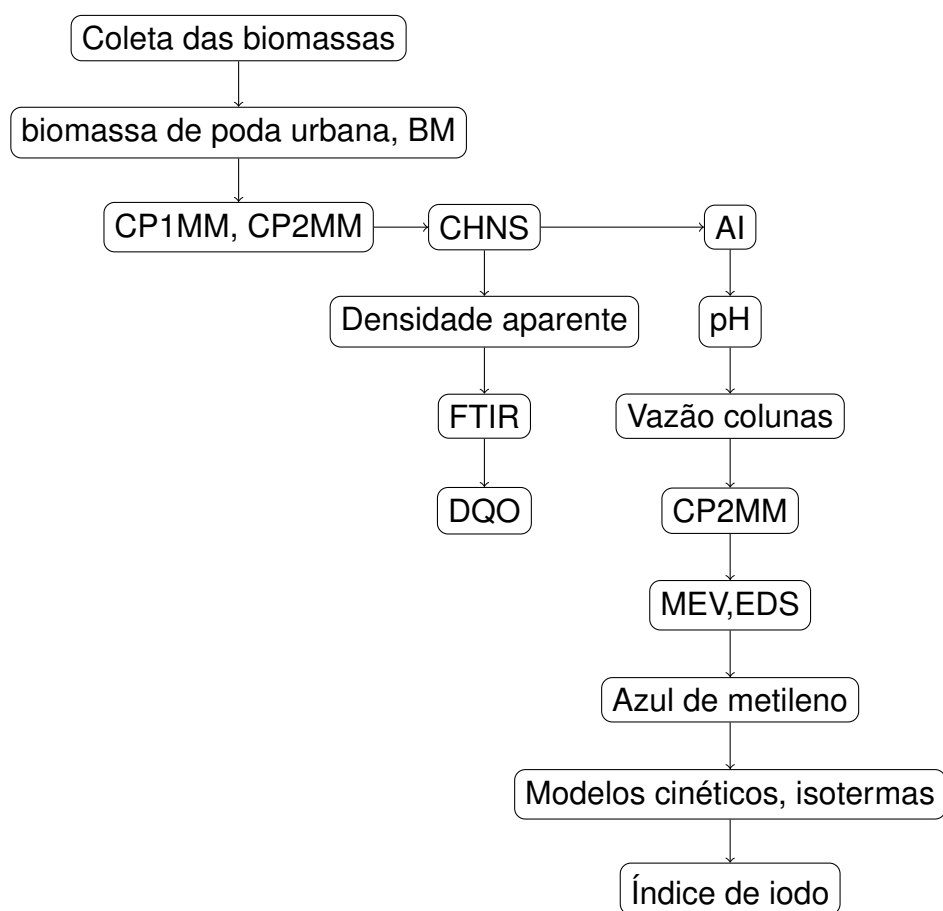
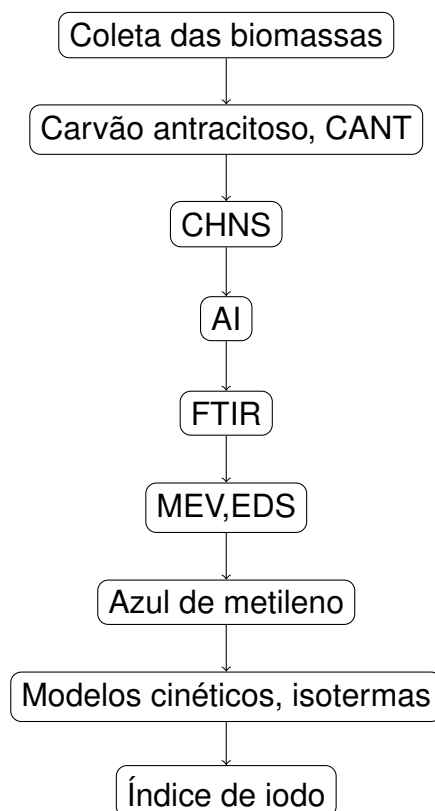


Figura 9 – Rota experimental: Parte 1

Fonte: Autor

**Figura 10** – Rota experimental: Parte 2

Fonte: Autor

**Figura 11** – Rota experimental: Parte 3

Fonte: Autor

4.2 Estabilidade térmica

Com base no gráfico apresentado na Figura 12, obtido por meio da simulação de torrefação de BMA nas temperaturas de 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C e 300 °C, os resultados sugerem que as melhores temperaturas de torra das amostras esteja compreendida entre 260 °C, 280 °C e 300 °C. Essa conclusão é corroborada pela observação do aspecto final do resíduo de BMA após a determinação da estabilidade termogravimétrica, com indícios de que as amostras submetidas a essas temperaturas finais passaram por um processo de torra aparentemente satisfatório. Por outro lado, nas temperaturas de 180 °C, 200 °C, 220 °C e 240 °C não observou-se torra minimamente satisfatória.

À temperatura de 260 °C, foi constatado que o pellet apresentou uma torra aparente, porém incompleta, evidenciada por cor marrom levemente escurecida. Já a temperatura de 280 °C resultou em uma torra mais acentuada do pellet, com a cor adquirindo tonalidades marrom escuras. À temperatura de 300 °C apresentou apresentar uma torra completa do pellet, evidenciado por uma cor totalmente preta, conforme Figura 15.

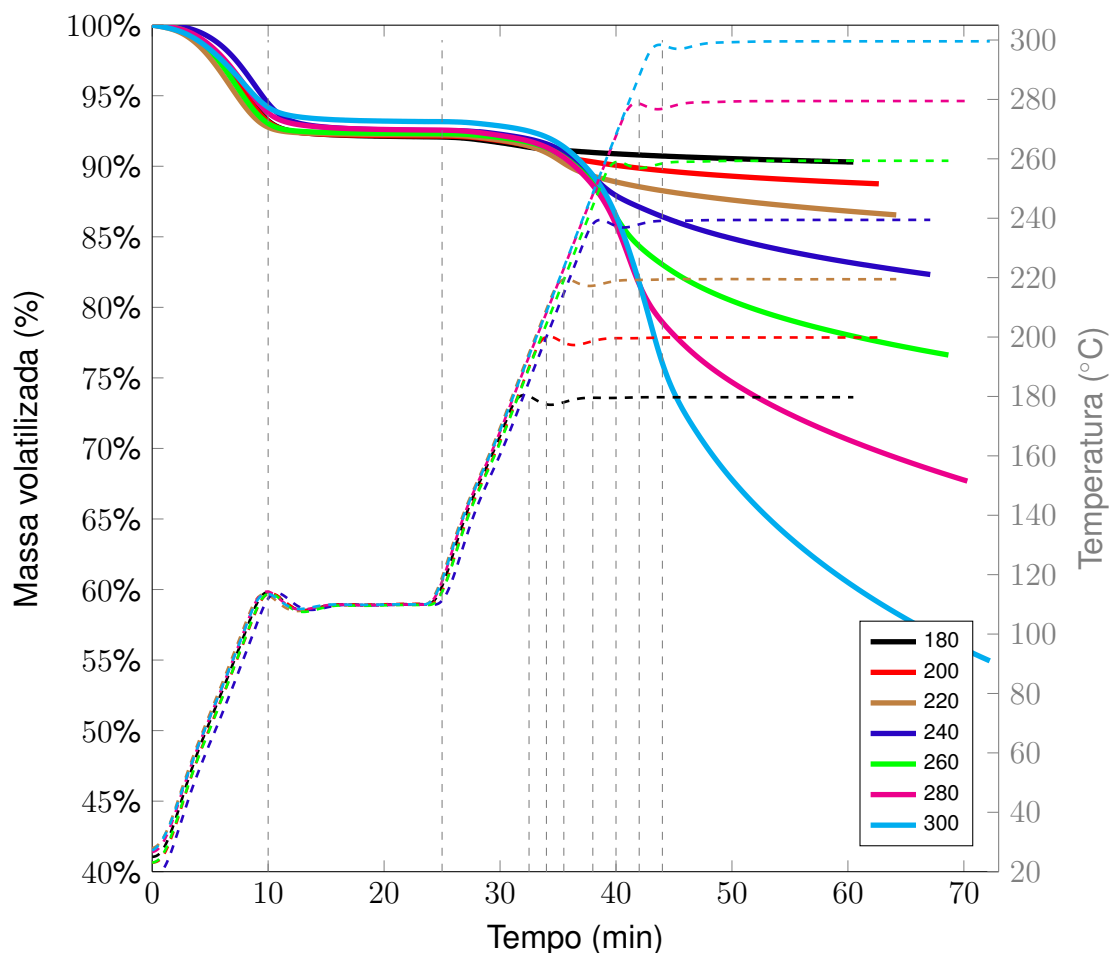


Figura 12 – TG - Estabilidade térmica da casca de amendoim em atmosfera de nitrogênio a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Fonte: Autor

Em aproximadamente 10 min de aquecimento, houve volatilização de cerca de 7% a 8% da massa, provavelmente umidade (TORQUATO et al., 2017) (Fig 12).

O final de cada curva possibilitou aferir o rendimento de sólidos após o tratamento térmico. Os rendimentos foram respectivamente 90,3%, 88,8%, 86,6%, 82,3%, 76,6%, 67,7%, 54,9%, para as temperaturas de 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C e 300 °C.

Conforme foi incrementada a temperatura final na determinação termogravimétrica, foi observado uma redução gradual da massa final de sólidos. Com o auxílio da curva DTG (Fig 13) é possível verificar que o último processo responsável pelo aparecimento do resíduo final (biocarvão) teve início entre 32,5 min a 45 min aproximadamente.

Na corrida termogravimétrica, as temperaturas finais alvo 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C e 300 °C foram medidas em 32,5 min, 34 min, 35,5 min, 38 min, 40 min, 42 min e 44 min respectivamente. Dada a diferença de temperatura ambiente no início dos ensaios explica porque não há um intervalo de tempo com espaçamentos

regulares para o alcance das temperaturas finais pelo gráfico Tempo x Temperatura observado Figura 12.

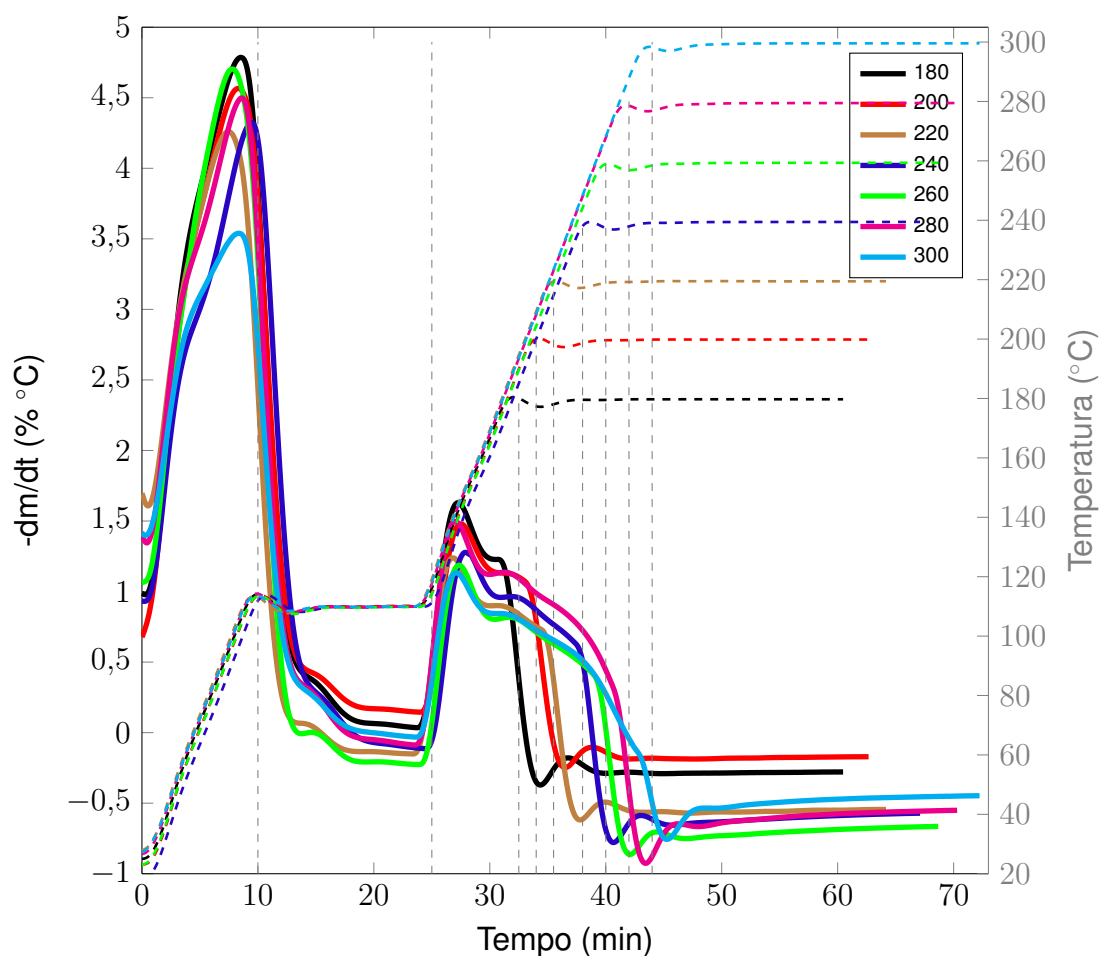


Figura 13 – DTG - Estabilidade térmica da casca de amendoim em atmosfera de nitrogênio a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Fonte: Autor

O gráfico da curva DTG dos biocarvões (Figura 13) e DTA (Figura 14) possibilitaram a identificação de dois eventos distintos de perda de massa, sendo o primeiro evento a perda de umidade da biomassa de casca de amendoim e o segundo a evolução de voláteis, orgânicos e parte dos sólidos (DIAS et al., 2017).

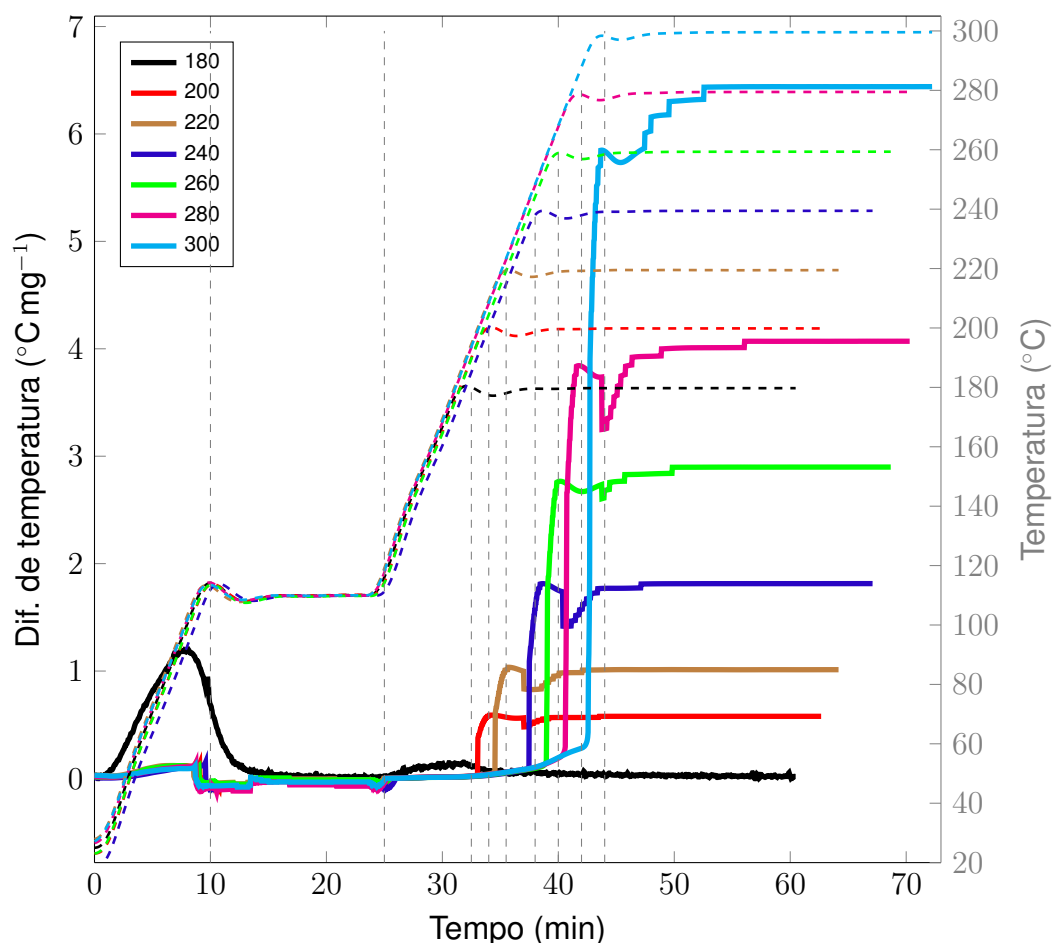


Figura 14 – DTA - Estabilidade térmica da casca de amendoim em atmosfera de nitrogênio a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Fonte: Autor

A determinação DTA dos biocarvões (Figura 14) confirmou a perda de umidade nos primeiros 10 min e identificou como exotérmico tal evento observado (SILVA et al., 2019).

As reações que ocorrem nas etapas finais, quando há volatilização de orgânicos voláteis e início da degradação do material sólido restante pela combustão parcial é responsável pela formação do biocarvão (TORQUATO et al., 2016).

4.3 Torrefação

Com base nas determinações termogravimétricas do procedimento 4.2 foram selecionadas três temperaturas finais para proceder a torrefação da biomassa de casca de amendoim. As temperaturas finais testadas foram $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e tempo de retenção de 30 min na formação dos carvões em forno, produziu respectivamente os biocarvões BMA260, BMA280 e BMA300. A seleção baseou-se tanto no nível de resíduo, quanto no aspecto do final



Figura 15 – Resíduo da TG a 10 °C min e temperaturas finais de 220 (a), 240 (b), 260 (c), 280 (d) e 300 °C (e) e retenção de 30 min em vazão de 100 mL min⁻¹ de N₂

Fonte: Autor

deste (Figura 15), uma vez que é necessário que a biomassa deve apresentar-se termicamente transformada ou com aspecto de torra.

Em aspecto, os biocarvões BMA280 e BMA300 apresentaram aparência de torra completa, enquanto que BMA260 apresentou um aspecto de torra parcial.

4.4 Estabilidade em água

Para melhor seleção do biocarvão baseado na temperatura final de torra, foi necessário verificar sua estabilidade em meio aquoso (Figura 16).

Desta forma três pellets de massa 500 mg de cada um dos biocarvões BMA260, BMA280 e BMA300 foram obtidos utilizando-se 4,0 t de pressão com moldes de aço macho e fêmea e postos em erlenmeyer com 100 mL de água deionizada por dois meses. Os pellets dos biocarvões BMA280 e BMA300 afundaram imediatamente. Os pellets do biocarvão BMA260 afundaram após 15 min.

Os pellets de biocarvão BMA300 apresentaram-se quebradiços após duas horas, o que inferiu a concluir que a torrefação nesta temperatura deteriora estruturas importantes da casca do amendoim que favorecem a integridade do pellet em meio aquoso.

Após dois dias verificou-se que os pellets de biocarvão BMA260 e BMA300 apresentaram-se quebradiços, enquanto que o pellet BMA260 contribuiu com coloração âmbar na água. Os sobrenadantes do pellets BMA280 e BMA300 apresentaram-se límpidos. Após um mês, os pellets BMA280 apresentaram-se íntegros e o sobrenadante límpido, motivo pelo qual foi selecionado para as próximas etapas.

Devido à sua heterogeneidade, decidiu-se pelo seu fracionamento, peneirando a casca já triturada antes da torrefação, então foram usadas peneiras com granulometria de 1,0 mm e 2,0 mm para peneiragem da casca a ser torrada e o material foi separado em duas massas iguais para as duas aberturas de 1,0 mm e 2,0 mm. Procedeu-se a torrefação desses materiais e o que se observou foram dois biocarvões distintos, mas com aspecto bem homogêneo e mesmo comportamento no teste de estabilidade em

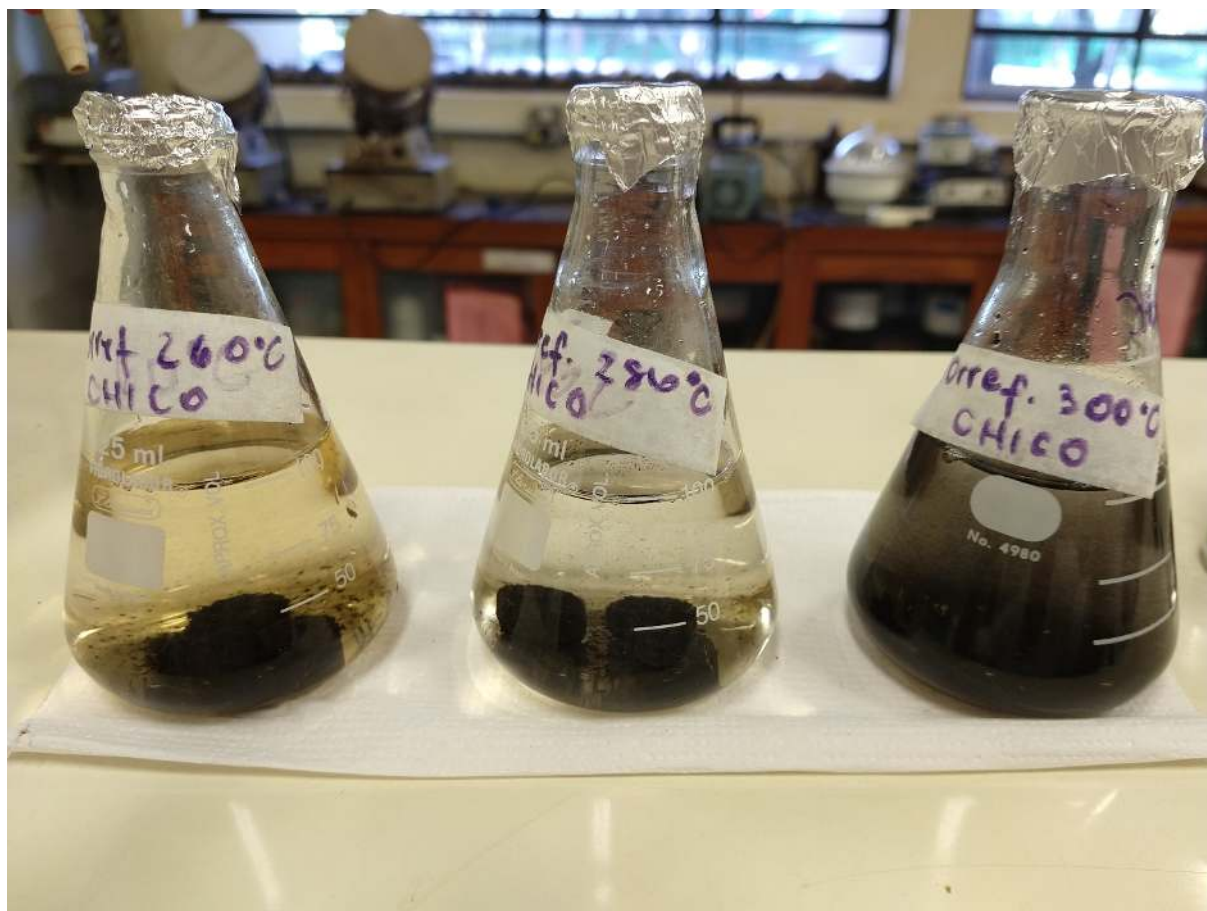


Figura 16 – Ensaio de estabilidade em meio aquoso dos pellets de biocarvões BMA260 (esquerda), BMA280 (centro) e BMA300 (direita)

Fonte: Autor

meio aquoso. No caso, os mesmos foram denominados CA1MM (1,0 mm) e CA2MM (2,0 mm).

Finalmente procedeu-se a avaliação destes sem peletização de forma a obter a capacidade de remoção máxima de cor, turbidez e ferro no laboratório de análises pertencente ao tratamento de água do DEPARTAMENTO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTOS, em Araraquara. As análises de cor (2120 E, (APHA, 2022)) foram realizadas em um colorímetro Digimed DM-Cor, calibrado com padrões 0, 10, 50, 100 e 500 $\text{mg}_{\text{Pt-Co}} \text{L}^{-1}$ da Specsol. As análises de turbidez (2130 A, (APHA, 2022)) foram realizadas em um turbidímetro Dellab DLT-WV, calibrado com padrões 0,1, 10, 100 e 800 NTU da HACH. Salienta-se que as análises de ferro foram realizadas em um espectrofotômetro HACH DR-2000, com uso de método interno pelo princípio da ortofenantrolina (3500-Fe B, (APHA, 2022)).

4.5 Avaliação dos biocarvões

Pesou-se 1,0 g dos biocarvões CA1MM, CA2MM e carvão antracitoso (CANT), como material de referência, em triplicata em erlenmeyers de 125 mL foram postos em agitação constante em cerca de 50 mL água bruta de manancial superficial com cor $96,3 \pm 13$. Após 24h, foram determinados cor, turbidez e ferro dissolvido para obter a taxa de remoção máxima (%) destes parâmetros. Os resultados estão sumarizados na Figura 17.

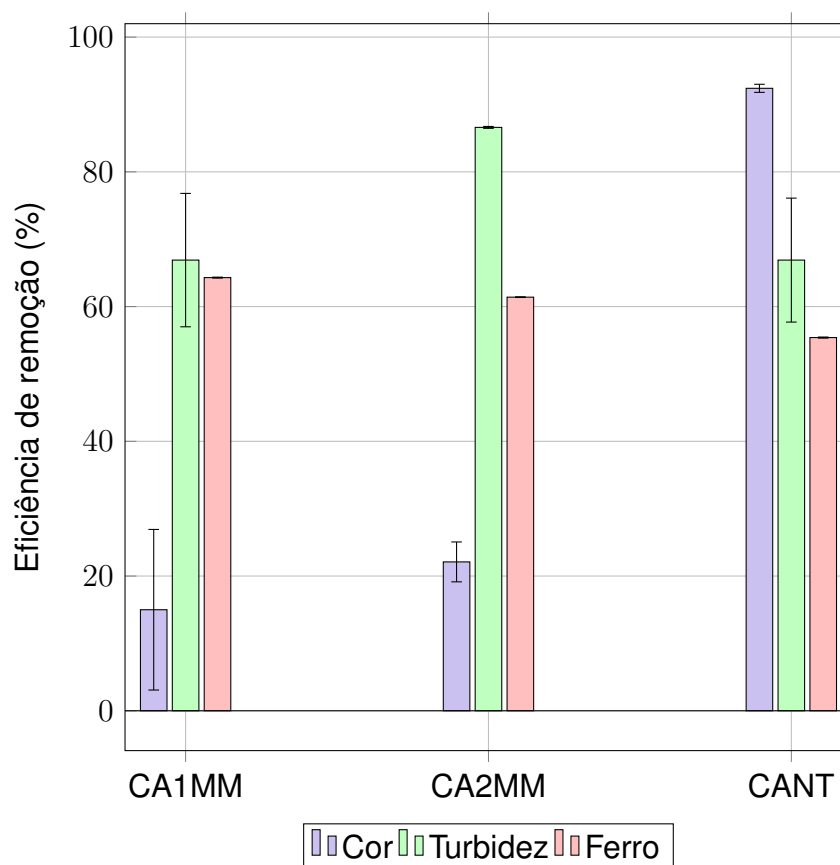


Figura 17 – Eficiência de remoção de Cor, turbidez e ferro após 24h para os carvões CA1MM, CA2MM e CANT

Fonte: Autor

A partir destes resultados, foi possível verificar que embora a remoção de cor para o carvão CANT tenha sido superior, o desempenho de todos os carvões foi similar para os parâmetros turbidez e ferro, o que indica que com as devidas otimizações, é possível substituir o carvão antracitoso por carvões de resíduos lignocelulósicos.

Dantas et al. (2011) obtiveram eficiência de remoção 99,8% para cor, 94,4% para turbidez e 96,7% para ferro, no entanto, esses resultados foram possíveis, porque a água utilizada no estudo sofreu tratamento completo com pré-oxidação, floculação, decantação e filtragem em carvão antracitoso, para após essas etapas, utilizar o carvão ativado granular.

Estes ensaios de remoção de cor, turbidez e ferro foram realizados somente com as amostras CANT, CA1MM e CA2MM pois a esta altura da pesquisa, foi decidido usar água potável nos experimentos ao invés de avaliar os carvões com água bruta e ou efluente devido ao quesito reprodutibilidade, uma vez que a qualidade da água bruta é sazonal e demandaria armazenamento de grande quantidade entre as amostragens.

Foram executados ensaios de demanda química de oxigênio, DQO, pelo método descrito em (5220 D, (APHA, 2022)) com água deionizada, a fim de verificar se o biocarvão BMA280 contribui com alguma substância nos resultados. Foi verificado que 1 g de BMA280 em 50 mL de água deionizada fornece um resultado de DQO de $131,6 \pm 12,5 \text{ mg}_{DQO} \text{ L}^{-1}$ após centrifugação.

Diante deste resultado, maior atenção foi dada a etapa de lavagem do biocarvão BMA280, pois os resultados poderiam tornar-se imprecisos nas adsorções propostas neste trabalho como índice de iodo e índice de azul de metileno.

4.6 Análise Imediata

Está representada na Figura 18 a TG da análise imediata das amostras de carvão CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM. De acordo com o método, é possível verificar que nos primeiros 15 min de corrida analítica a umidade foi completamente removida em atmosfera inerte. CANT apresentou aproximadamente 2% de umidade, enquanto que os outros biocarvões aproximadamente 8%.

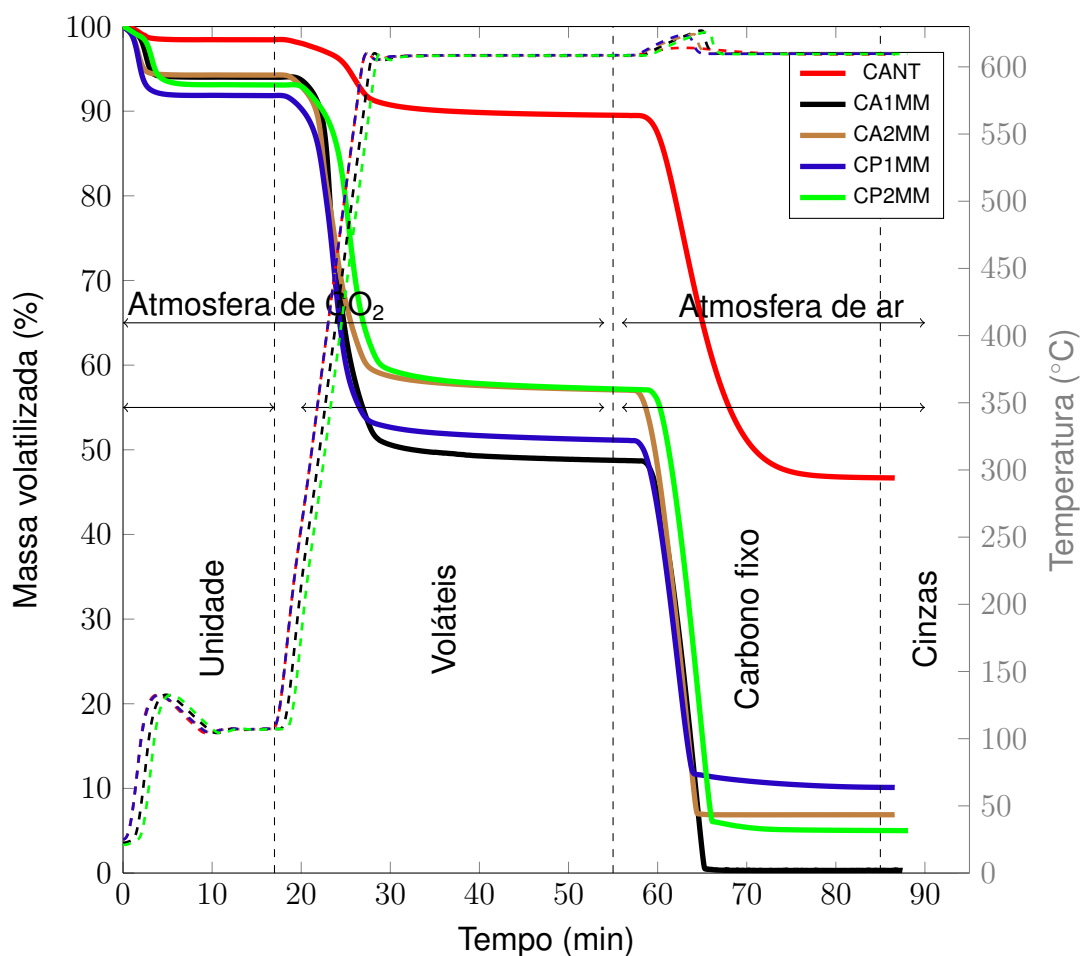


Figura 18 – Análise imediata com atmosfera de CO₂ e ar sintético a 100 mL min⁻¹ dos carvões CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

Fonte: Autor

Os resultados de perda de massa e o intervalo de sua ocorrência estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Percentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos pela análise imediata por meio do método termogravimétrico para amostras CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

Amostras	Δt_1 , min	Umidade, %	Δt_2 , min	Voláteis, %	Δt_3 , min	Carbono Fixo, %	Cinzas, %
CANT	0-17	2,0	17,0-55,0	8,0	55,0-85,0	44,0	46,0
CA1MM	0-17	8,0	17,0-55,0	44,0	55,0-85,0	47,0	1,0
CA2MM	0-17	8,0	17,0-55,0	24,5	55,0-85,0	60,0	7,5
CP1MM	0-17	8,0	17,0-55,0	48,8	55,0-85,0	41,0	10,0
CP2MM	0-17	8,0	17,0-55,0	39,4	55,0-85,0	62,5	5,0

Fonte: Autor

Como pode ser observado na Figura 18 a 17 min iniciou-se o processo de

remoção de voláteis e orgânicos com pico de perda de massa entre 20 min e 30 min e entre 55 min e 70 min, conforme a curva secundária Tempo x Temperatura.

Neste caso, houve estabilização da perda de massa entre 25 min e 50 min. Em 55 min a atmosfera anaérobica foi comutada para ar sintético. A partir deste ponto, deu-se início a remoção de carbono fixo devido a presença de oxigênio ou atmosfera oxidante na corrida analítica (TORQUATO et al., 2017; SILVA et al., 2019).

Nesta etapa, o carvão CANT apresentou aproximadamente 90% de carbono fixo, CA1MM (50%), CA2MM (55%), CP1MM (42%) e CP2MM (55%) respectivamente. O nível de resíduo para CA1MM (0%), CA2MM(7%), CP1MM(10%) e CP2MM(5%). Devido a temperatura final de 600°C, não foi possível aferir o nível de resíduo para o carvão CANT cuja estabilidade térmica avança além dos 600°C.

4.7 Biocarvões de poda urbana

A temperatura de torra obtida (280 °C) com utilização da casca de amendoim como biomassa foram utilizados para produção de biocarvões de poda urbana e os biocarvões resultantes foram CP1MM e CP2MM, os quais foram caracterizados e testados juntamente com CA1MM e CA2MM.

4.8 Determinação pH

Amostras de CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM foram retiradas e realizado ensaio de medição de pH. Os resultados estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores médios de pH e respectivos desvios padrão (3 amostra) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

Biocarvões	pH
CA1MM	7,54 ± 0,02
CA2MM	7,34 ± 0,02
CP1MM	7,70 ± 0,02
CP2MM	6,98 ± 0,02

Fonte: Autor

Todos os biocarvões avaliados apresentaram pH de equilíbrio dentro da faixa de pH prevista na portaria sanitária PORTARIA GM/MS Nº888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - DOU (BRASIL, 2021).

Como observado por Trazzi et al. (2018), os biocarvões lignocelulósicos produzem pH alcalino em meio aquoso. Isso se deve ao fato de que metais alcalinos resistem

à degradação térmica e contribuem em grande parte para o nível de resíduo ao final do tratamento térmico, seja pirólise, seja torrefação.

4.9 Análise Elementar CHNS

A análise elementar foi procedida em duplicata e os resultados estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados médios da análise elementar CHNS e respectivos desvios padrão (3 amostras) para biocarvões CANT, CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

	Massa (mg)	%N	%C	%H	%S
CANT	1,721 ± 0,420	1,490 ± 0,042	62,195 ± 0,064	2,825 ± 0,049	0,000
CA1MM	1,491 ± 0,235	1,815 ± 0,049	59,375 ± 0,361	5,610 ± 0,085	0,000
CA2MM	1,490 ± 0,386	1,535 ± 0,106	57,700 ± 0,269	5,595 ± 0,233	0,000
CP1MM	1,692 ± 0,581	1,245 ± 0,134	63,855 ± 0,092	4,815 ± 0,148	0,000
CP2MM	1,357 ± 0,225	2,395 ± 0,092	62,665 ± 0,276	5,350 ± 0,099	0,000

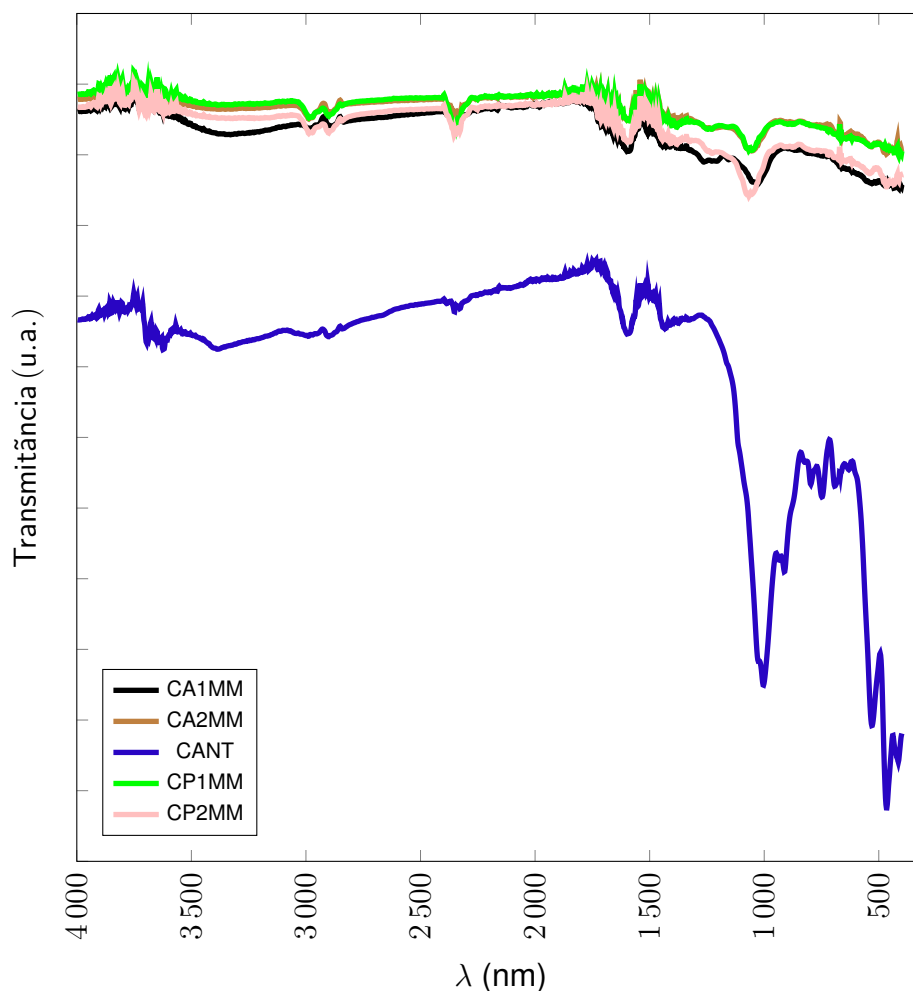
Fonte: Autor

No entanto o teor dos elementos apresentou-se bastante similar para todos os carvões comparados, com destaque para o teor de carbono. Nesta determinação o enxofre não foi verificado. O teor de nitrogênio e hidrogênio foram maiores nos carvões de matriz lignocelulósica. Um teor menor de hidrogênio, caso do carvão CANT, implica em maior dehidrogenação, como acontece nos carvões de pirólise e carvões minerais destinados tanto para adsorção como para obtenção de energia térmica (BASU, 2010).

A baixa porcentagem de H nas amostras pode indicar um estado de maior oxidação do material carbonáceo presente em razão do tratamento térmico, sendo que a dehidrogenação é um dos efeitos do aquecimento do material lignocelulósico (WEN et al., 2014).

4.10 Espectrometria de Infravermelho

O infravermelho é uma ótima ferramenta que combinada com outras técnicas ajuda a desvendar a presença de grupamento químicos em materiais carbonáceos complexos ou não e heterogêneos (SMIDT; BÖHM; SCHWANNINGER, 2011). As amostras de biocarvão CA1MM, CA2MM, CANT, CP1MM e CP2MM foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Figura 19) e os resultados de possíveis grupos funcionais são apresentados na Tabela 7.

**Figura 19** – Espectro infravermelho dos carvões

Fonte: Autor

O espectro de absorção no infravermelho de CANT (Figura 19) é semelhante ao obtido por (CAPANA et al., 2009; TORQUATO et al., 2016; SILVA et al., 2019) para lodo de ETA seco cujo tratamento é feito com coagulante cloreto férrico. Os espectros de infravermelho apresentam para todas as amostras banda alargada no intervalo de 3070 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} podendo ser atribuídas a vibrações de alongamento do grupoamento OH por ponte de hidrogênio com moléculas de água (H-O-H...H) (ZHURAVLEV, 2000).

As bandas em 2921 cm^{-1} a 2844 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de alongamento assimétrico do grupoamento CH₂ de polissacarídeos de celulose (BECKER et al., 2013). Em 1601 cm^{-1} pode ser atribuído superposição de grupos C=O, C=C e deformação de moléculas de água (H-O-H).

As bandas em 1099 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} correspondem ao grupoamento C-O-C e C-OH proveniente de celulose (PARK et al., 2013). Em 779 cm^{-1} correspondem à deformação angular do C-H.

Tabela 7 – Possíveis grupos funcionais e substâncias presentes nas amostras por infravermelho

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Vibração	Grupos funcionais ou possíveis componentes	Referências
3670, 3080	OH e NH	Água e amina, ligações de hidrogênio em fenóis e ácidos ou alcoóis	1,2,3,4
2848, 1456 e 2900	CH	Metileno alifático de ácido húmico ou lignina	1,4
1646	C=O	Amidas e/ou carboxilatos	4
1425 ^a	CO	Carbonatos	1,4
1228	SiO	Sílica	1
875 ^a	FeO	Oxido de ferro	1
707 ^a	CaO	Óxido de cálcio	1

¹ (NAKAMOTO; NAKAMOTO et al., 1977)

² (CANELLAS et al., 2001)

³ (CARDONA; FUENTE, 2002)

⁴ (SMIDT; MEISSEL, 2007)

^a somente observado em lodo de ETA(CAPANA, 2009)

Fonte: Autor

A presença de 25% a 30% de O nas amostras submetidas à análise EDS, juntamente com a presença, mesmo que em baixa porcentagem em massa, de H e N por meio da determinação CHNS sugerem presença de grupos oxigenados como carbonilas, carboxilas, amidas na superfície do carvão.

4.11 Densidade aparente

Amostras de CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM foram retiradas e realizado medição da densidade aparente. Os resultados estão expressos na tabela 8.

Tabela 8 – Valores médios de densidade aparente e respectivos desvios-padrão (3 amostras) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

biocarvões	densidade (g cm ³)	
CA1MM	0,1474	± 0,0012
CA2MM	0,1311	± 0,0169
CP1MM	0,2471	± 0,0235
CP2MM	0,1664	± 0,0008

Fonte: Autor

Os trabalhos de Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009) e Técnicas (1991)

apresentaram a especificação de um carvão ativado em pó com densidade aparente entre $0,20 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,75 \text{ g cm}^{-3}$ para uso na remoção de microcistinas.

4.12 Vazão das colunas

Foram avaliadas as vazões das colunas obtidas em 3.7 e os resultados estão expressos na Tabela 9.

Para avaliação da vazão, foi inserido água sob gravidade ao máximo e cronometrado o tempo para a coleta de 500 mL. Foram feitas 10 medições em cada.

Tabela 9 – Valores médios de vazão e respectivos desvios-padrão (10 repetições) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

Coluna	Vazão (L/h)	
CA1MM	5,58	$\pm 0,02$
CA2MM	22,37	$\pm 0,24$
CP1MM	3,47	$\pm 0,01$
CP2MM	13,88	$\pm 0,06$

Fonte: Autor

A vazão maior da coluna com biocarvão CA2MM relaciona-se à sua densidade (Figura 8) menor em relação ao biocarvão CP2MM, devido ao empacotamento menor. Os biocarvões de granulometria 1 mm apresentaram menor vazão de trabalho em coluna e por este motivo não foram utilizados nas avaliações posteriores.

Na literatura, em se tratando ensaios de adsorção em coluna é dado enfoque à reatividade do adsorvente das colunas em detrimento da vazão (KOMNITSAS; BARTZAS; PASPALIARIS, 2004b; KOMNITSAS; BARTZAS; PASPALIARIS, 2004a). A coluna é um recurso de grande utilidade para prever o quão é permeável o biocarvão em uma situação real em um sistema de filtração de uma ETA, ETE ou tratamento de outros resíduos.

4.13 Resultados da remoção de DQO

Em um período de 6 meses foram coletadas amostras de água da torneira de entrada do laboratório e medidas a DQO destas antes e após as colunas com os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM. Os resultados estão expressos na tabela 10.

Tabela 10 – Valores médios de DQO do efluente das colunas e respectivos desvios-padrão (30 amostras) para os biocarvões CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM

Coluna/Amostra	DQO (mg/L)	
Água rede	14,0005	$\pm 0,002$
CA1MM	7,000	$\pm 0,002$
CA2MM	18,000	$\pm 0,003$
CP1MM	5,000	$\pm 0,002$
CP2MM	11,000	$\pm 0,003$

Fonte: Autor

Como matriz foi utilizada água do abastecimento municipal para essa avaliação porque normalmente meios aquosos com altas concentrações de sólidos sempre apresentam altas taxas de remoção quando em contato com algum material filtrante, mas quando há baixas concentrações é que se evidencia o poder de adsorção de determinados materiais.

A DQO das amostras submetidas aos biocarvões de menor granulometria (1,0 mm) apresentaram valores inferiores à matriz utilizada, enquanto que as amostras submetidas às colunas contendo carvão com granulometria maior (2,0 mm) os resultados foram muito próximos aos da matriz.

4.14 Determinação de PCZ

O ponto de carga zero ocorreu de pH 4,02 a pH 5,45 para CA2MM (pH 4,63) (Fig 20), e de pH 6,10 a pH 7,20 para CP2MM (pH 6,39) (Figura 21) e pH 4,10 a pH 5,20 para CANT (pH 4,60) (Figura 22).

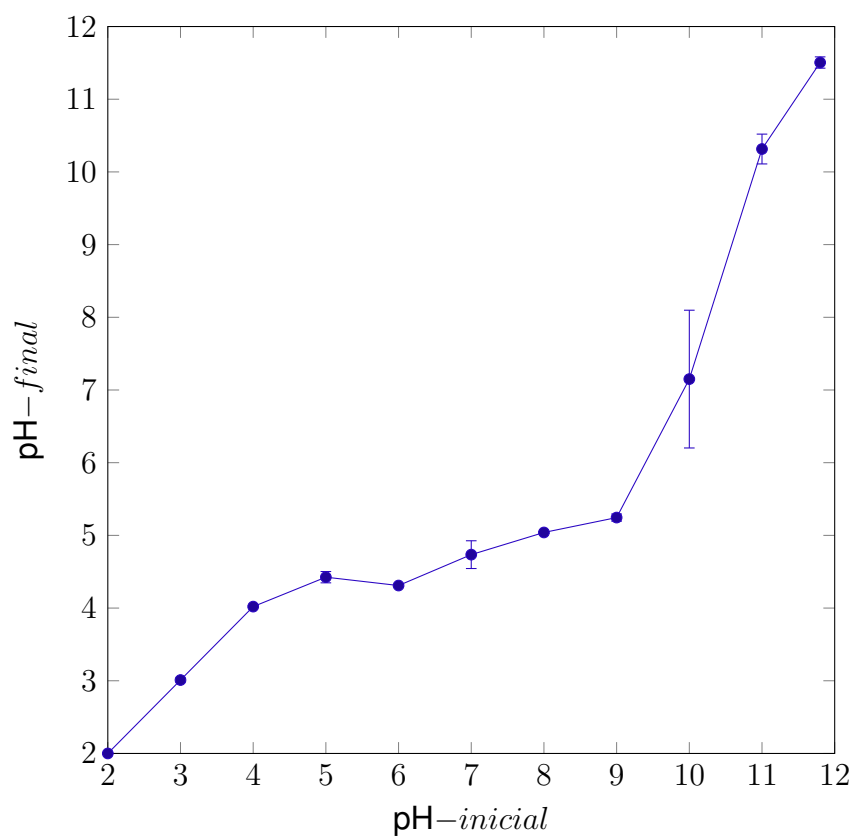


Figura 20 – Ponto de carga zero do biocarvão de CA2MM

Fonte: Autor

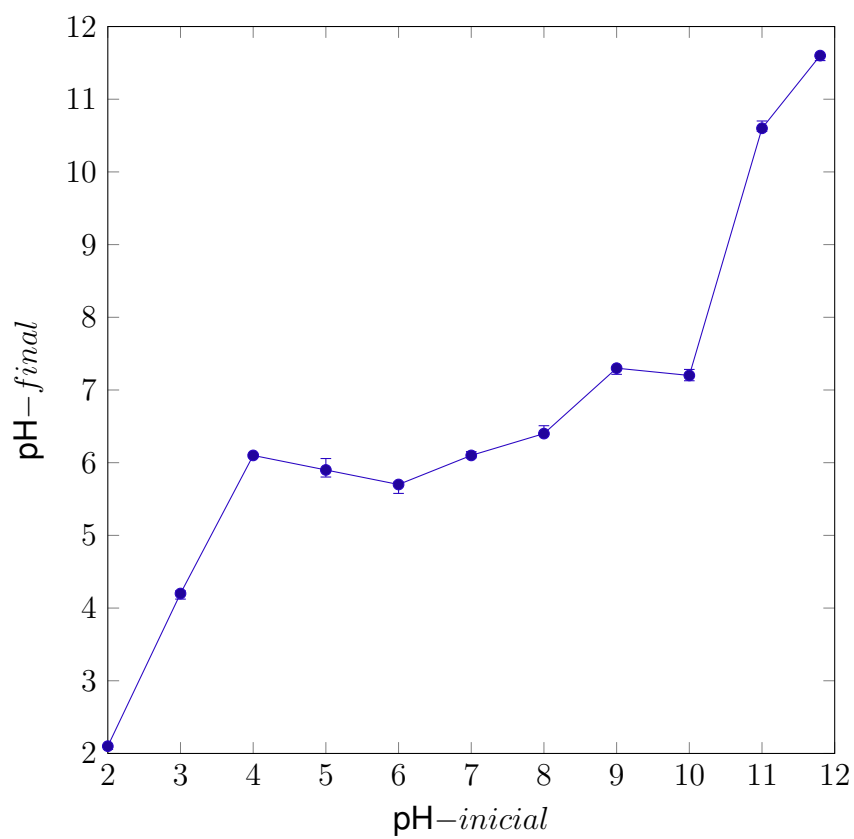
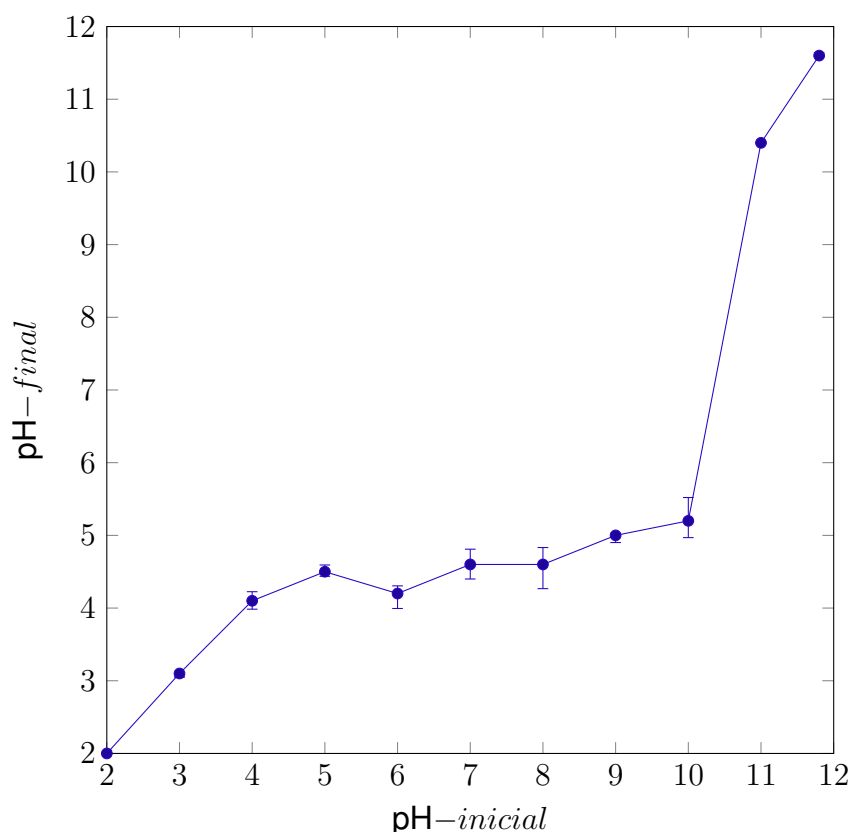


Figura 21 – Ponto de carga zero do biocarvão CP2MM

Fonte: Autor

**Figura 22** – Ponto de carga zero do carvão CANT

Fonte: Autor

Todos os biocarvões apresentaram comportamento de tampão em pHs abaixo de 7 ou da faixa neutra, o que implica que a carga líquida destes é positiva abaixo de seus respectivos PCZ e negativa acima deste (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

O biocarvão CP2MM, de origem em poda, foi o que apresentou o PCZ mais próximo do pH 7, o que o define como anfótero, em que grupos ácidos e básicos na superfície do carvão são igualmente afetados pelo pH do meio (GUILARDUCI et al., 2006). Levando em conta o pH inicial ou de trabalho, o biocarvão CA2MM trabalha de pH 4 a 9 e os biocarvões CA2MM e CANT trabalham de pH 4 a 10.

O resultado do PCZ apresentado pelas amostras estudadas estar abaixo do pH 7 indica que estes biocarvões possuem superfície predominantemente ácida em meio aquoso. Isso pode estar relacionado com grupos funcionais ácidos na superfície do carvão (YOUSSEF; EL-NABARAWY; SAMRA, 2004).

Todos podem ser aplicados desde a produção de água potável, quanto aplicados a determinados tipos de efluentes. O PCZ é realizado com água deionizada e pode interferir no resultado deste teste. Outros tipos de matrizes aquosas devem ser avaliadas de forma individual.

O PCZ, se realizado com um adsorvente específico em matrizes aquosas

com características físico-químicas diversas, apresenta valores diferentes para cada situação. É um parâmetro de suma importância para determinação de faixa e condições de trabalho do biocarvão.

4.15 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Foram submetidas ao MEV e EDS amostras dos biocarvões CA2MM e CP2MM e o carvão CANT. Os resultados da determinação MEV estão expressos nas Figuras 23, 24 e 25. Os resultados da determinação EDS estão expressos nas Figuras 26, 27 e 28.

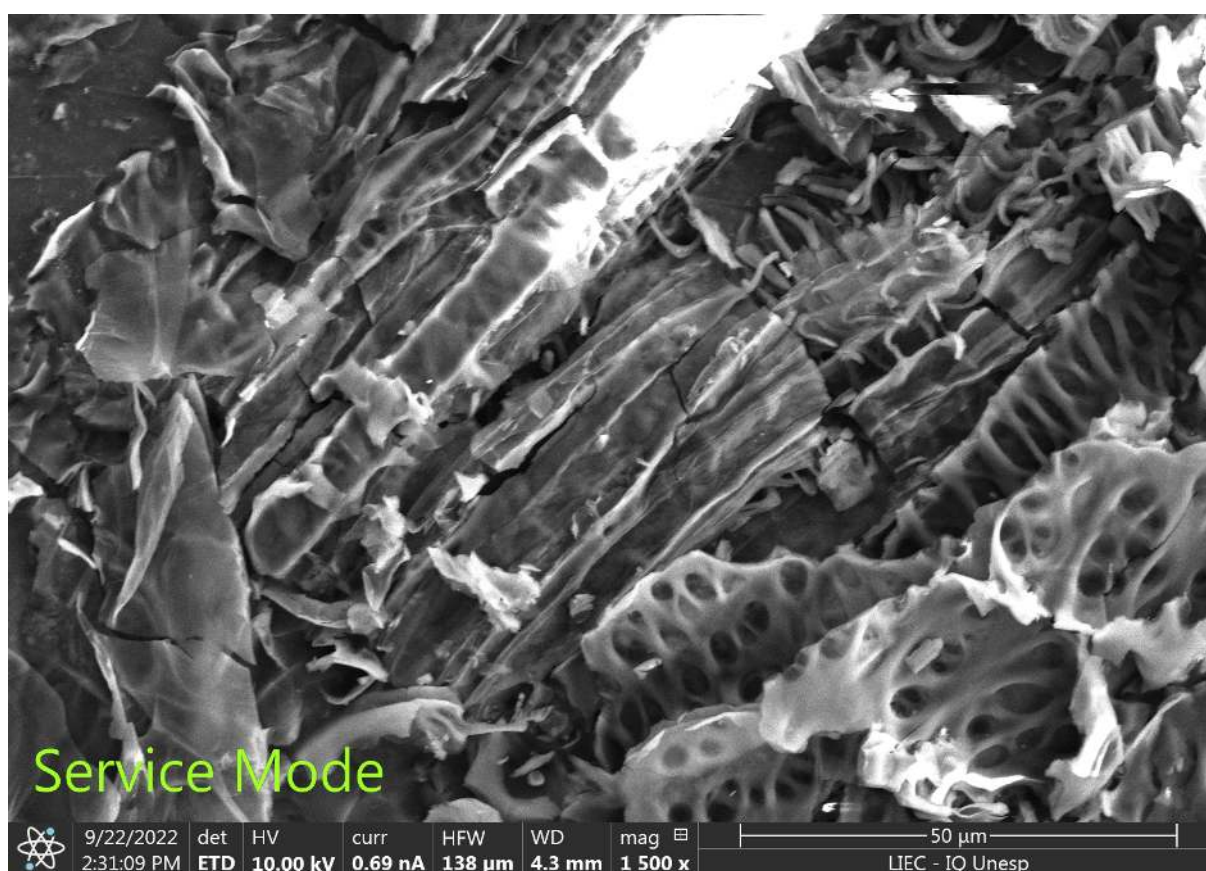


Figura 23 – Imagem MEV do biocarvão CA2MM à escala de 50 micrômetros e ampliação de 1.500X

Fonte: Autor

A imagem MEV do biocarvão CA2MM (Figura 23) mostra uma estrutura irregular, com vestígios de constituintes da casca do amendoim não torrados e artefatos da malha interna da sua casca. Isso significa que a temperatura de 280 °C não provoca uma torra completa deste resíduo lignocelulósico. A análise por imagem reportou fração porosa da superfície em 68,7% e diâmetro de poros entre 0,54 e 0,87 µm, o que o classifica como macroporoso (THOMMES et al., 2015).

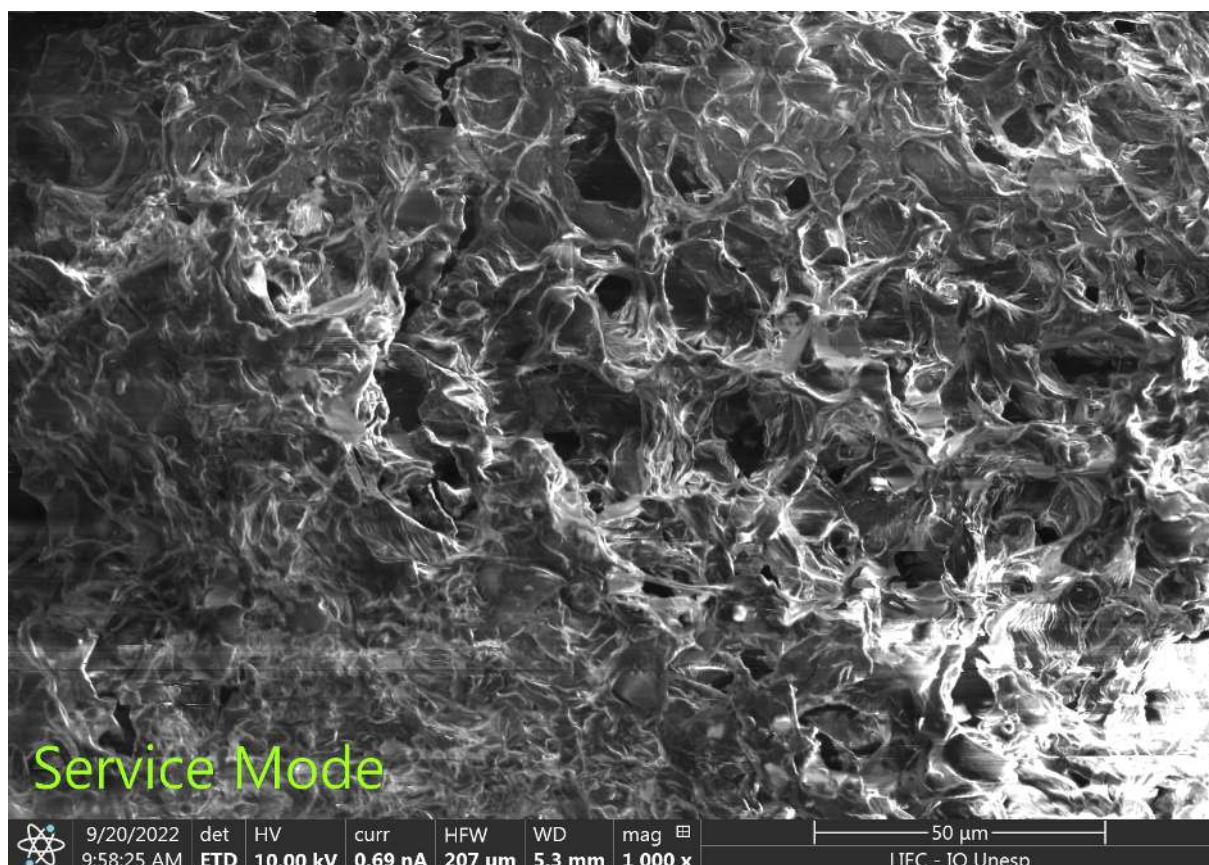


Figura 24 – Imagem MEV do biocarvão CP2MM à escala de 50 micrômetros e ampliação de 1.000X

Fonte: Autor

A imagem MEV do biocarvão CP2MM (Figura 24) mostra uma estrutura regular, com porosidade aparentemente bem distribuída e a ocorrência de alguns poros maiores. Isso significa que a temperatura de 280 °C foi suficiente para uma torra adequada deste resíduo lignocelulósico. A análise por imagem reportou porosidade de superfície de 75,4% e diâmetro de poros entre 0,79 e 1,11 μm, o que o classifica como macroporoso (THOMMES et al., 2015).

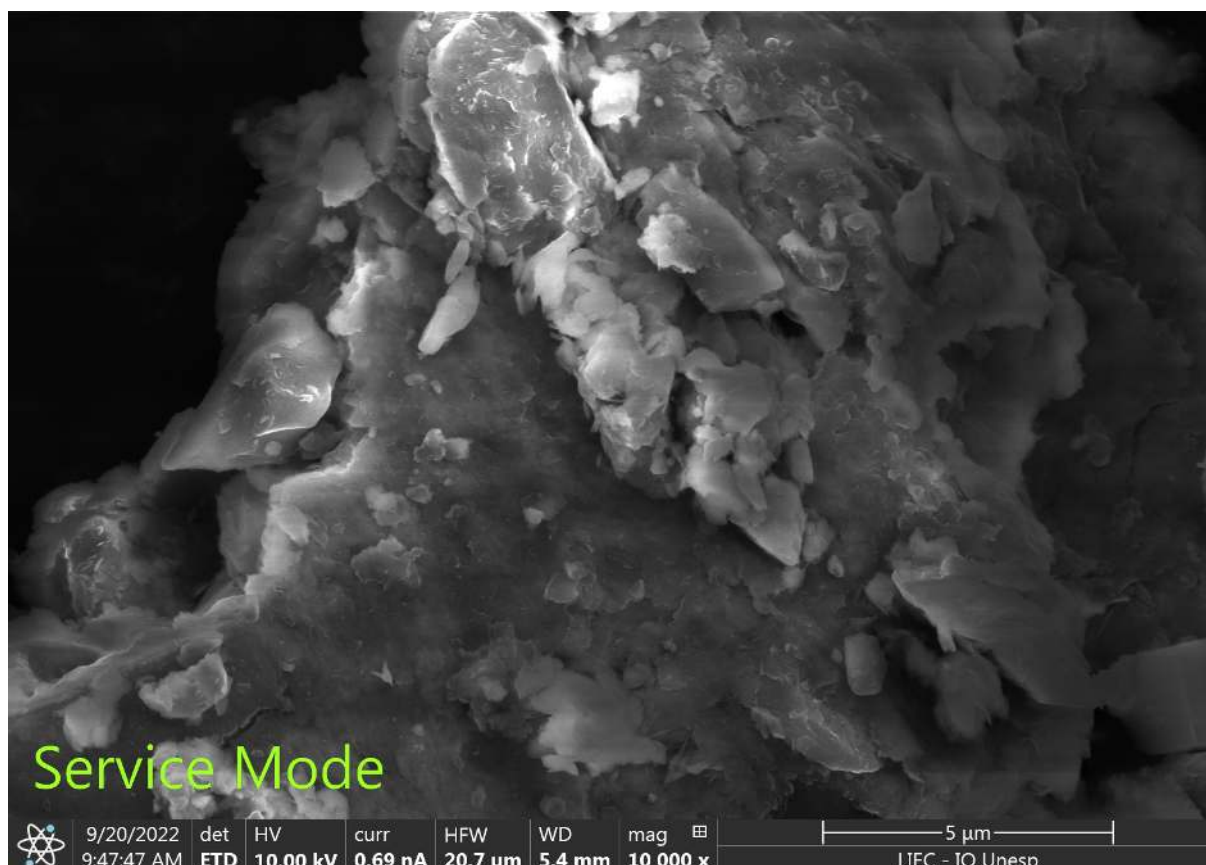


Figura 25 – Imagem MEV do carvão CANT à escala de 5 micrômetros e ampliação de 10.000X

Fonte: Autor

A imagem MEV do carvão CANT (Figura 25) mostra uma estrutura irregular, porém cristalina. A análise por imagem reportou porosidade de superfície de 77,4% e diâmetro de poros entre 0,46 e 1,36 μm , o que o classifica como macroporoso (THOMMES et al., 2015).



Figura 26 – EDS do biocarvão CA2MM

Fonte: Autor

A imagem do espectro EDS para o biocarvão CA2MM (Figura 26) revela ocor-

rência de Cl e Ca, além dos elementos típicos dos materiais carbonáceos C e O (HUNG et al., 2017).

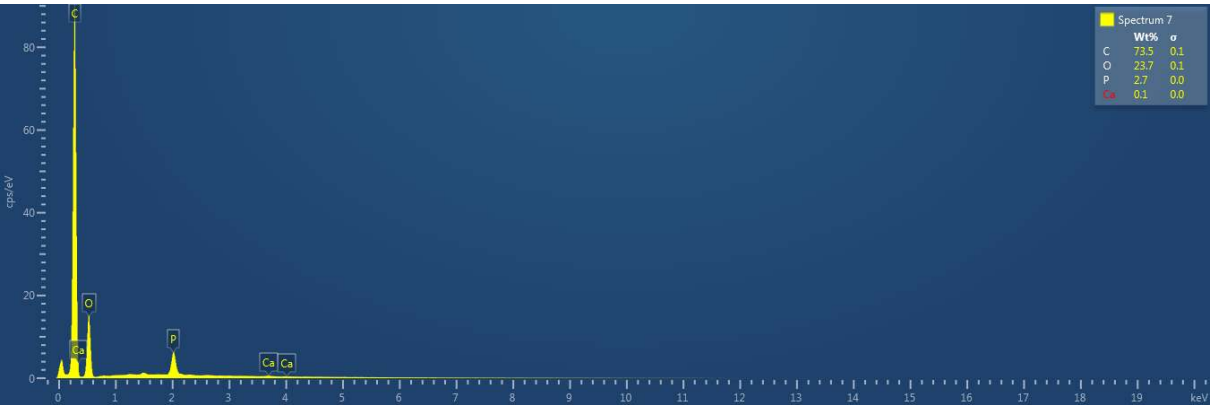


Figura 27 – EDS do biocarvão CP2MM

Fonte: Autor

A imagem do espectro EDS para o biocarvão CP2MM (Figura 27) revela ocorrência de P e Ca, além dos elementos típicos dos materiais carbonáceos C e O (HUNG et al., 2017).

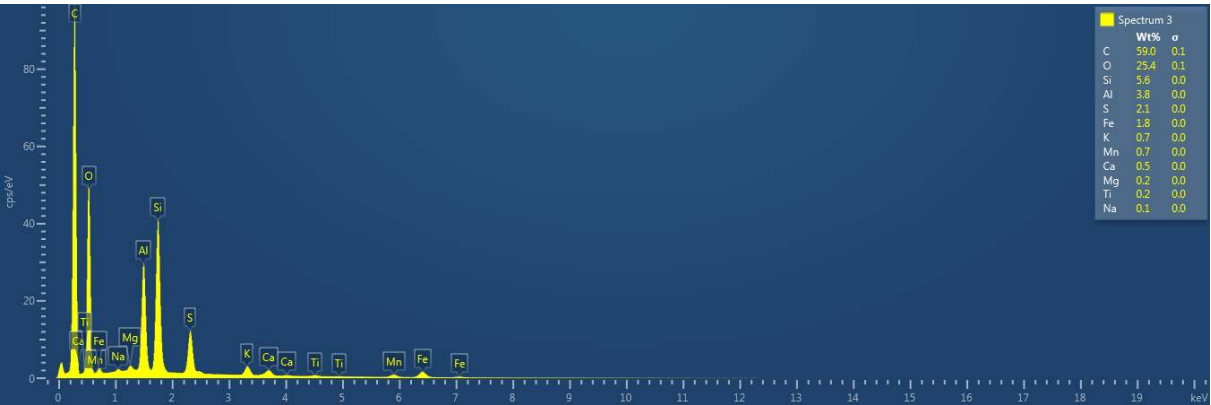


Figura 28 – EDS do carvão CANT

Fonte: Autor

Tabela 11 – Teor percentual de metais por EDS para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT

Amostra	Al	C	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Mn	Na	O	P	S	Si	Ti
CA2MM	-	68,2	0,2	0,1	-	-	-	-	-	31,5	-	-	-	-
CP2MM	-	73,5	0,1	-	-	-	-	-	-	23,7	2,7	-	-	-
CANT	3,8	59,0	0,5	-	1,8	0,7	0,2	0,7	0,1	25,4	-	2,1	5,6	0,2

Fonte: Autor

A imagem do espectro EDS para o carvão CANT (Figura 28) revelou ocorrência de Si, Al, S, Fe, K, Mn, Ca, Mg, Ti e Na, além dos elementos típicos dos materiais

carbonáceos C e O. Todos esses metais detectados pela técnica são oriundos muito provavelmente devido à origem mineral do carvão antracitoso.

A diferença percentual dos elementos C e O na composição destes carvões, a distribuição dos poros e a presença de elementos metálicos diversos em sua estrutura influenciou propriedades cinéticas, adsorptivas e pH em meio aquoso.

A porcentagem de carbono para CANT (59%) destoa do valor encontrado de 90% na análise imediata, porém muito próxima do encontrado por meio da análise CHNS (62,2%). O mesmo aconteceu para CA2MM e CP2MM. No entanto, EDS é uma análise de superfície e esses parâmetros são relevantes no que tange a adsorção.

4.16 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT e os resultados apresentados estão na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores médios de Índice de iodo e respectivos desvios padrão (3 amostras) para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT

biocarvões	Índice de iodo ($\text{mg I}_2 \text{ g}^{-1}$)	
CA2MM	187,60	$\pm 0,20$
CP2MM	247,59	$\pm 0,35$
CANT	202,61	$\pm 0,25$

Fonte: Autor

O biocarvão CP2MM apresentou índice de iodo superior ao do carvão antracitoso CANT. O biocarvão CA2MM apresentou índice de iodo muito abaixo das outras amostras. Um índice de iodo maior significa maior porosidade, mas também mais material combustível disponível, o que de fato faz sentido para um biocarvão obtido por torrefação, em que o rendimento de sólidos situa-se em aproximadamente 50%.

Fukumoto e Kuroda (2019) apresentou diversos tipos de carvões ativados granulares na literatura, em que o número de iodo situou-se de 80 mg g^{-1} a 1200 mg g^{-1} aproximadamente. (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009) apresentou um resultado de 600 mg g^{-1} para carvão antracito modificado.

Os resultados obtidos representaram aproximadamente 33% dos obtidos pelos autores citados anteriormente, sem uso de técnicas de ativação dos poros.

4.17 Estudos de adsorção com azul de metileno

Foram efetuados estudos de cinética de pseudo primeira e segunda ordem e isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Os biocarvões utilizados foram CA2MM, CP2MM e CANT.

Para a obtenção das isotermas, foi utilizada concentração fixa de cada adsorvente ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e volume fixo de água deionizada, com variação apenas da concentração (de $0,5$ a 4 mg L^{-1} ou de $1,6 \cdot 10^{-6}$ a $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), e adição de 25 a 200 microlitros de solução de azul de metileno (MB) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (ou 1000 mg L^{-1}).

Para obtenção da cinética, foi utilizada concentração fixa de adsorvente ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) em volume fixo de água deionizada e concentração fixa de MB ($1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou 4 mg L^{-1}), com variação do tempo de equilíbrio entre 25 min e 24 horas.

4.17.1 Ajuste aos modelos de isotermas de equilíbrio

4.17.1.1 Biocarvão CA2MM

A isoterma do carvão CA2MM (Figura 29) é do tipo Langmuir 2 (OŚCIK, 1982) e os dados apresentaram bom ajuste para as isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson sem linearização. Os dados foram obtidos com uso de regressão não linear em Python, versão 3.11.5, com uso da biblioteca matplotlib e confirmação pelo software estatístico R, versão 4.3.1-2 (Tabela 13).

Tabela 13 – Parâmetros de ajuste às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson dos dados de adsorção do biocarvões CA2MM

Isotermas	R	R ²	SQR
Langmuir	0,97	0,93	$2,7697 \times 10^{-09}$
Freundlich	0,98	0,96	$1,6598 \times 10^{-09}$
Redlich-Peterson	0,99	0,98	$7,3602 \times 10^{-10}$

Fonte: Autor

4.17.1.2 Biocarvão CP2MM

A isoterma do carvão CP2MM (Figura 30) é do tipo Langmuir 1 (OŚCIK, 1982) e os dados apresentaram bom ajuste para as isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson sem linearização. Os dados foram obtidos com uso de regressão não linear em Python, versão 3.11.5, com uso da biblioteca matplotlib e confirmação pelo software estatístico R, versão 4.3.1-2 (Tabela 14).

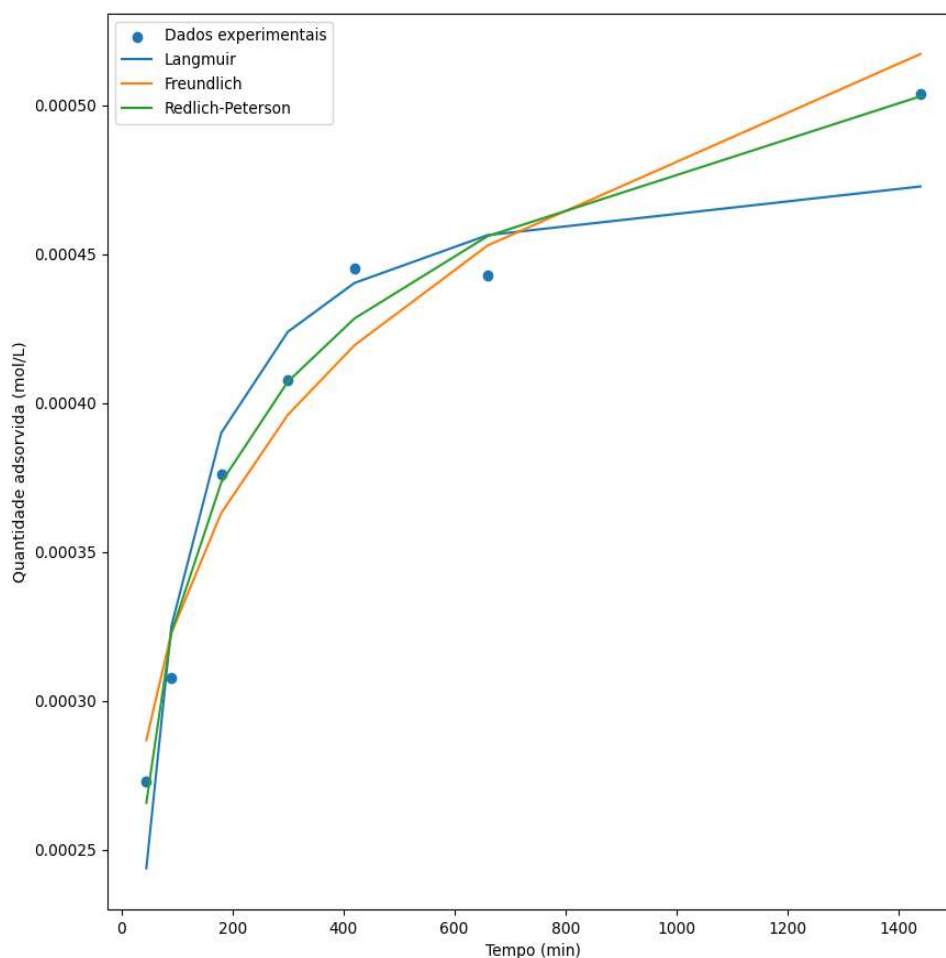


Figura 29 – Ajuste dos dados de adsorção de CA2MM às isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson

Fonte: Autor

Tabela 14 – Parâmetros de ajuste às isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson dos dados de adsorção do biocarvão CP2MM

Isothermas	R	R ²	SQR
Langmuir	0,81	0,66	$1,0075 \times 10^{-08}$
Freundlich	0,97	0,95	$1,5802 \times 10^{-09}$
Redlich-Peterson	0,97	0,95	$1,5802 \times 10^{-09}$

Fonte: Autor

4.17.1.3 Carvão CANT - Carvão antracitoso

A isoterma do carvão CANT (Figura 31) é do tipo Langmuir 2 (OŚCIK, 1982) e os dados apresentaram bom ajuste para as três isothermas sem linearização. Os dados foram obtidos com uso de regressão não linear em Python, versão 3.11.5, com uso da biblioteca matplotlib e confirmação pelo software estatístico R, versão 4.3.1-2 (Tabela 15).

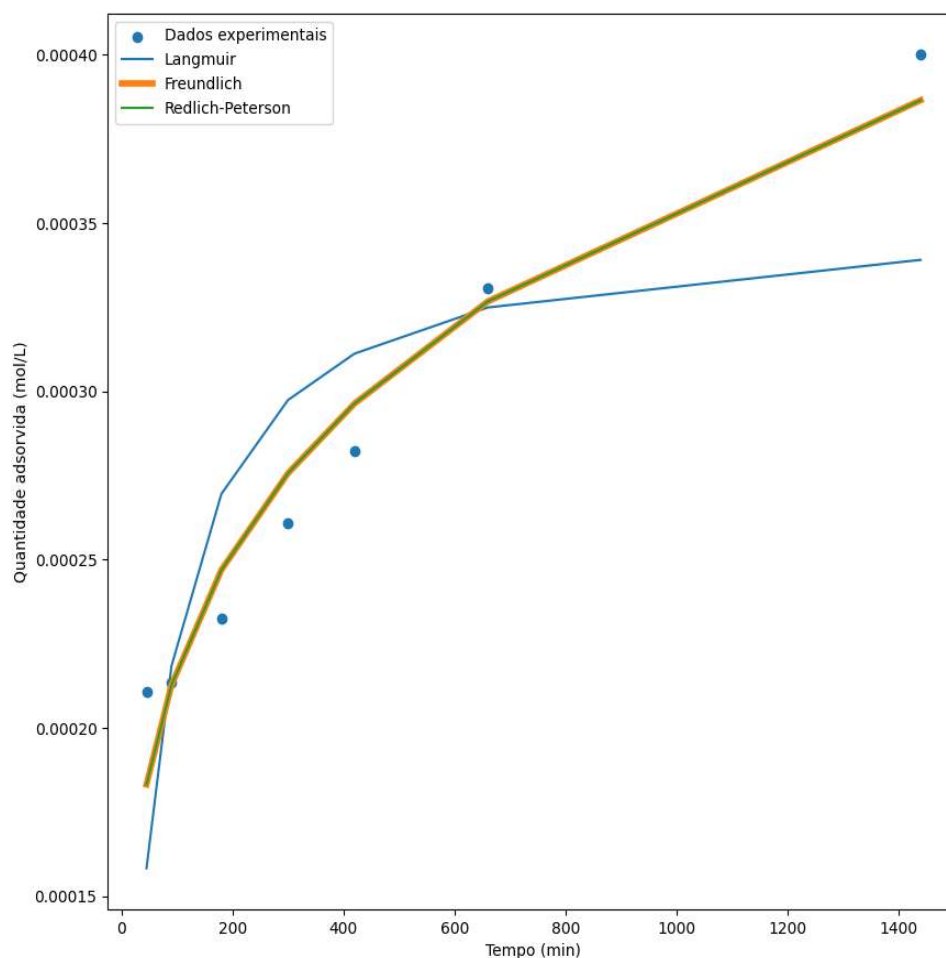


Figura 30 – Ajuste dos dados de adsorção de CP2MM às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson

Fonte: Autor

O processo de adsorção pode ser melhor ajustado pelo modelo de Langmuir, sendo este reversível e desta forma, um material poroso que satisfaz suas condições pode ser usado como um adsorvente destinado a ser reutilizado diversas vezes, requisito este necessário para adsorção em processos de polimento no tratamento de água residual e potável.

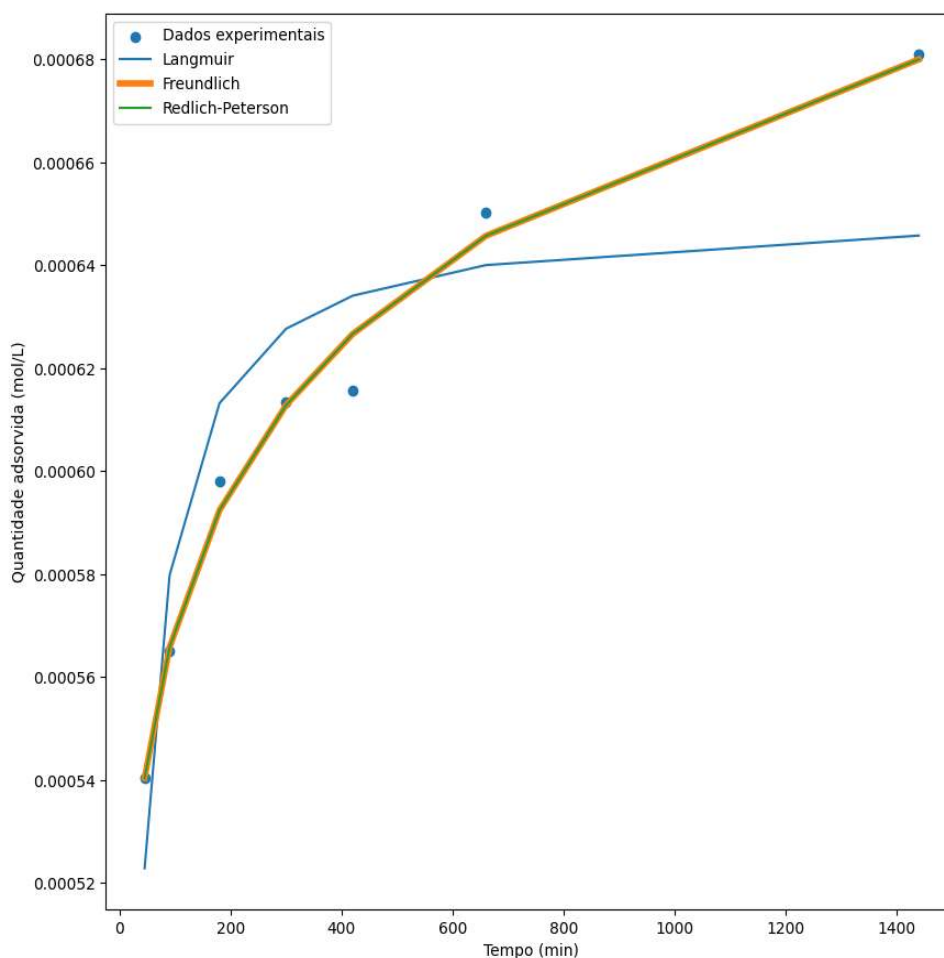


Figura 31 – Ajuste dos dados de adsorção de CANT às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson

Fonte: Autor

Tabela 15 – Parâmetros de ajuste às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson dos dados de adsorção do biocarvãos CANT

Isotermas	R	R ²	SQR
Langmuir	0,89	0,80	$2,6574 \times 10^{-09}$
Freundlich	0,99	0,99	$1,7311 \times 10^{-10}$
Redlich-Peterson	0,99	0,99	$1,7311 \times 10^{-10}$

Fonte: Autor

4.17.2 Isotermas de Langmuir e Freundlich linearizadas

Os biocarvãos CA2MM e CANT apresentaram altos coeficientes de determinação (Tabela 16) com o modelo de isoterma de Langmuir, o que indica que o processo de adsorção ocorreu majoritariamente na superfície dos biocarvãos. Os dados dos

cálculos foram obtidos por tratamento em LibreOffice Calc, versão 7.6.2.1 e confirmação pelo software estatístico R, versão 4.3.1-2.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos da Isoterma de Langmuir para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT

	Langmuir				
	R ²	Coef. Ang.	Coef. Lin.	Kb (L mg ⁻¹)	b (mg g ⁻¹)
CA2MM	0,9907	0,00993	0,00581	0,5851	100,705
CP2MM	0,9123	0,0117	0,01237	1,0573	85,470
CANT	0,9932	0,01398	0,00237	0,1695	71,531

Fonte: Autor

Os biocarvões CP2MM e CANT apresentaram altos coeficientes de determinação (Tabela 17) com o modelo de isoterma de Freundlich. Quanto ao índice n , aplicado ao cálculo de $1/n$ indica que o processo de adsorção é favorável e trata-se de fisissorção (adsorção física) para os biocarvões CANT, CA2MM e CP2MM. Desta forma, uma adsorção física é reversível e plausível de reutilização do adsorbato. Os dados dos cálculos foram obtidos por tratamento em LibreOffice Calc, versão 7.6.2.1 e confirmação pelo software estatístico R, versão 4.3.1-2.

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos da Isoterma de Freundlich para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT

	Freundlich					
	R ²	Coef. Ang.	Coef. Lin.	Kf	n	1/n
CA2MM	0,8689	0,4604	1,7833	5,9495	2,1720	0,4604
CP2MM	0,9524	0,4814	1,5849	4,8788	2,0773	0,4814
CANT	0,9827	0,1459	1,7718	5,8814	6,8540	0,1459

Fonte: Autor

O resultado do índice $1/n$ para CA2MM (0,4604), CP2MM (0,4814) e CANT (0,1459) da isoterma de Freundlich indica que a adsorção foi favorável ($0 < 1/n < 1$) e que houve fisissorção (adsorção física) na superfície dos biocarvões. Comportamento desejável para carvões a serem utilizados em aplicações como purificação da água, pois desta forma, são reutilizáveis e suportam lavagem contínua.

É interessante observar que os carvões CANT, CA2MM e CP2MM parecem ajustar-se tanto a isoterma de Langmuir, caracterizada pela adsorção à monocamada, quanto a isoterma de Freundlich, caracterizada pela adsorção multicamada, que também é típico de materiais com certo nível de heterogeneidade (OŚCIK, 1982).

Os resultados dos ajustes das isotermas de equilíbrio com uso dos modelos originais (Tabelas 13, 14 e 15) e os modelos linearizados ou integrados (Tabelas 16 e 17) aparentemente concordam entre si. Graficamente, ficou muito claro o melhor ajuste às isotermas de Freundlich e confirmação por Redlich-Peterson. Mendes et al. (2016) e López-Luna et al. (2019) observaram que quanto maior a intensidade da adsorção, mais a isoterma de Redlich-Peterson aproxima-se da isoterma de Freundlich.

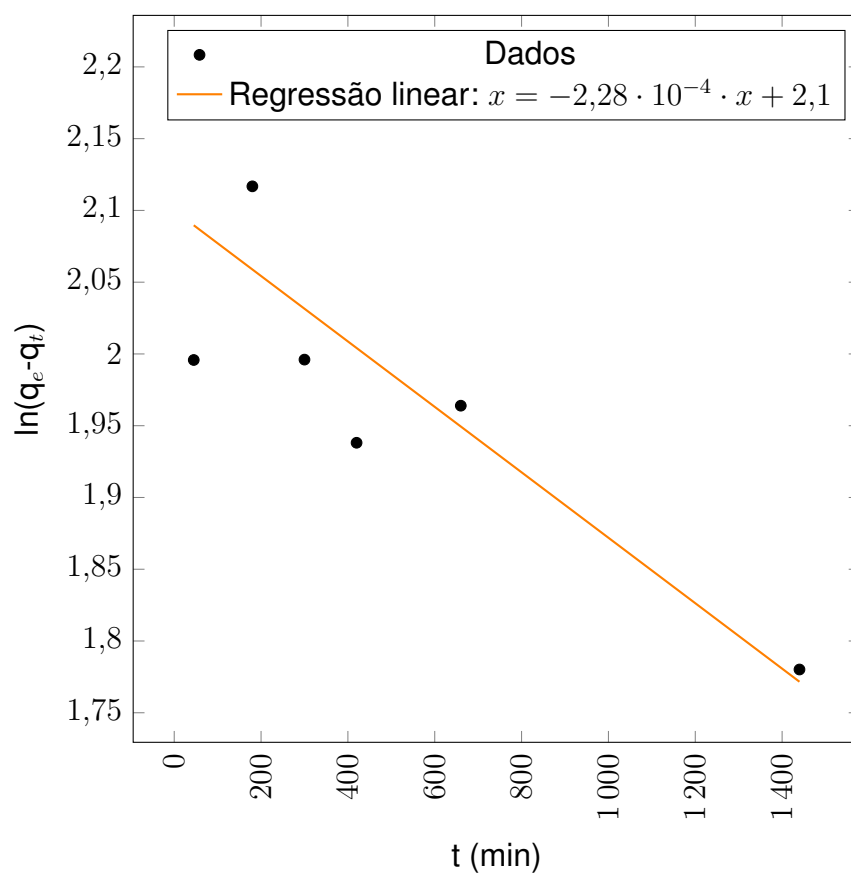
A presença de alguns metais como ferro oferecem um incremento na adsorção de azul de metileno uma vez que este apresenta sensibilidade à mudanças de polaridade em solução (HANDA et al., 1983; HANG; BRINDLEY, 1970) e frequentemente são pesquisados biocarvões mistos de biomassa e ativados com algum metal em solução (HESAS et al., 2013).

Ao investigar a adsorção de corantes e outras espécies, não é raro observar que vários modelos cinéticos e isotermas são obedecidos por um mesmo adsorvente em solução, tal como ocorreu com os biocarvões CANT, CA2MM e CP2MM.

4.18 Ajuste ao modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem

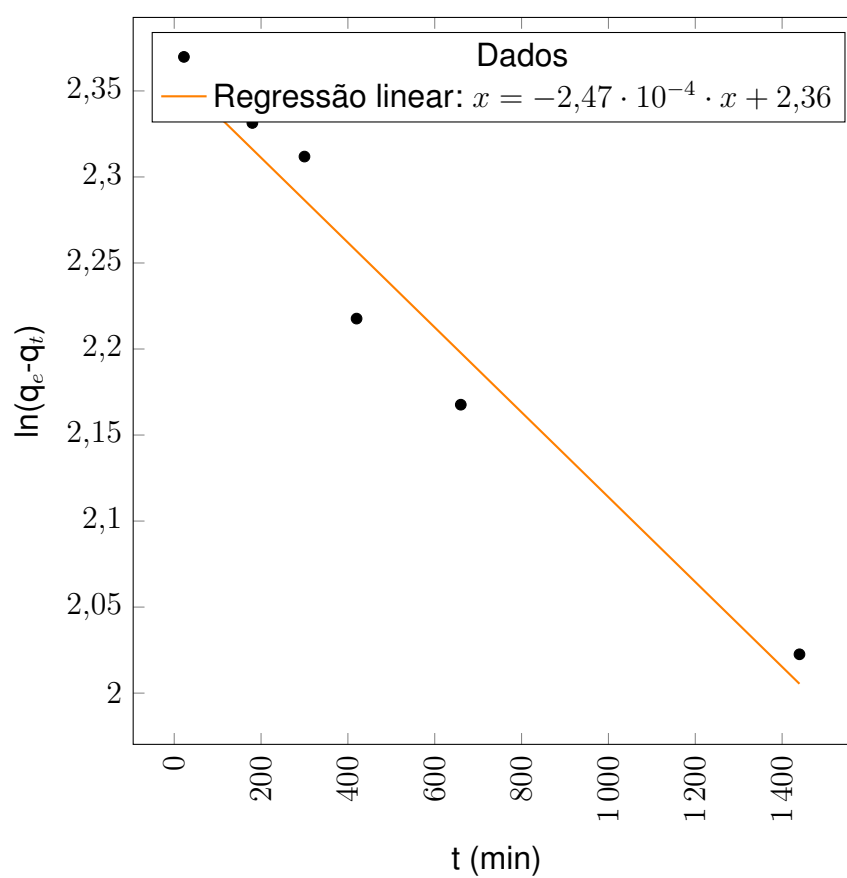
4.18.1 Biocarvão CA2MM

Os dados experimentais expressos nas Figuras 32, 33, 34, 35, 36, 37 e as tabelas 18 e 19 revelaram que somente o biocarvão CP2MM ajustou-se a cinética de Pseudo-primeira ordem, enquanto que ambos CA2MM, CP2MM E CANT ajustaram-se melhor à cinética de pseudo-segunda ordem. É notável que para o carvão CP2MM, que ajustou-se ambas as cinéticas de primeira e segunda ordem apresentou melhor coeficiente de determinação para a ocorrência de difusão intrapartícula. Os dados dos cálculos foram obtidos por tratamento em LibreOffice Calc, versão 7.6.2.1 e confirmação pelo software estatístico R, versão 4.3.1-2. Gráfico e regressão obtidos através da biblioteca pgfplots, do LaTeX.

**Figura 32** – Pseudo primeira ordem para CA2MM

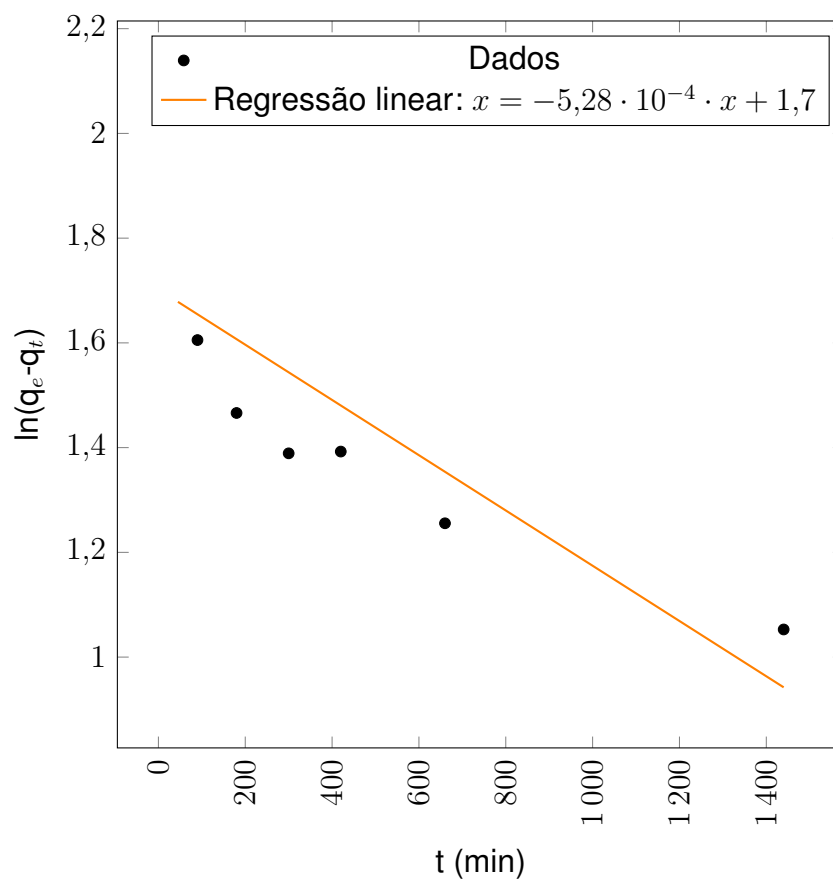
Fonte: Autor

4.18.2 Biocarvão CP2MM

**Figura 33** – Pseudo primeira ordem para CP2MM

Fonte: Autor

4.18.3 Carvão CANT

**Figura 34** – Pseudo primeira ordem para CANT

Fonte: Autor

4.19 Ajuste ao modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem

4.19.1 Biocarvão CA2MM

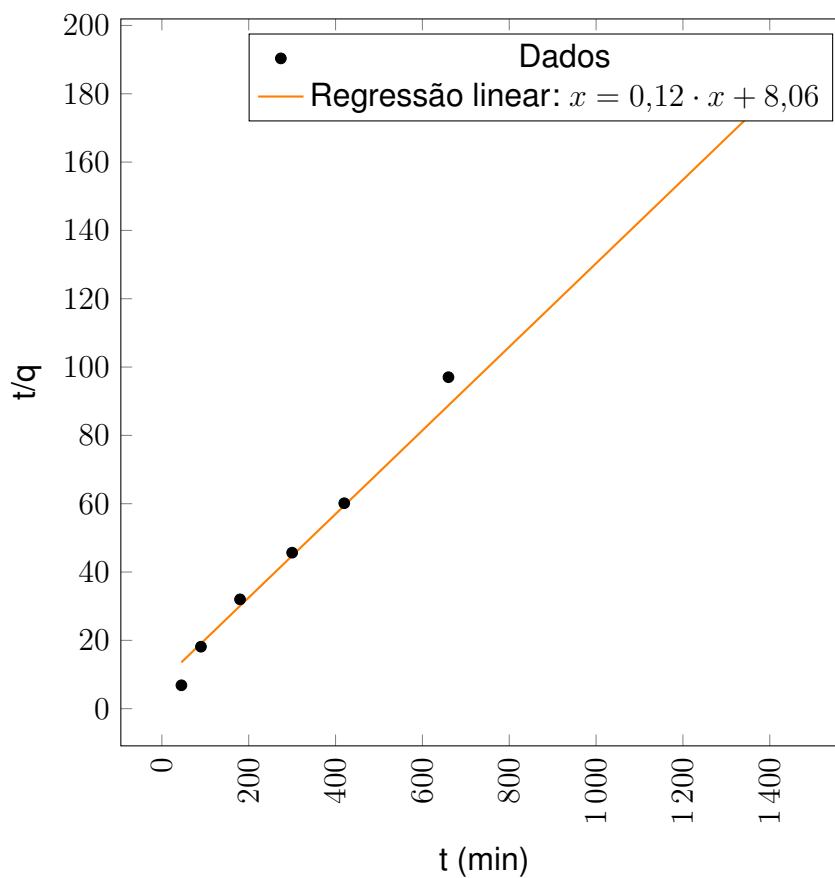
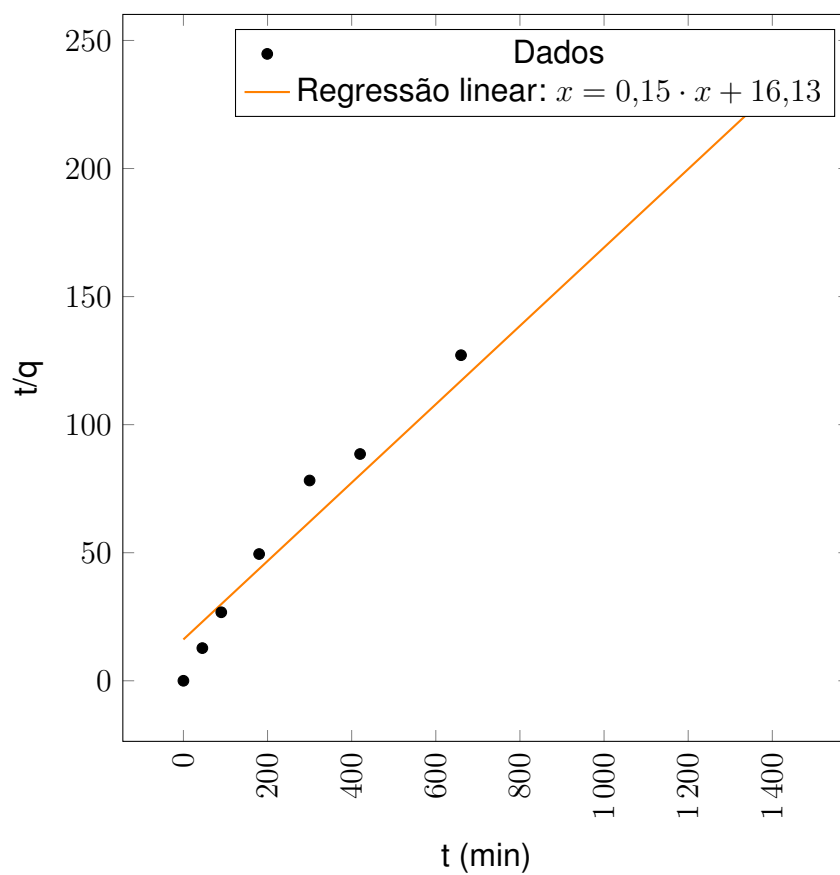


Figura 35 – Pseudo segunda ordem para CA2MM

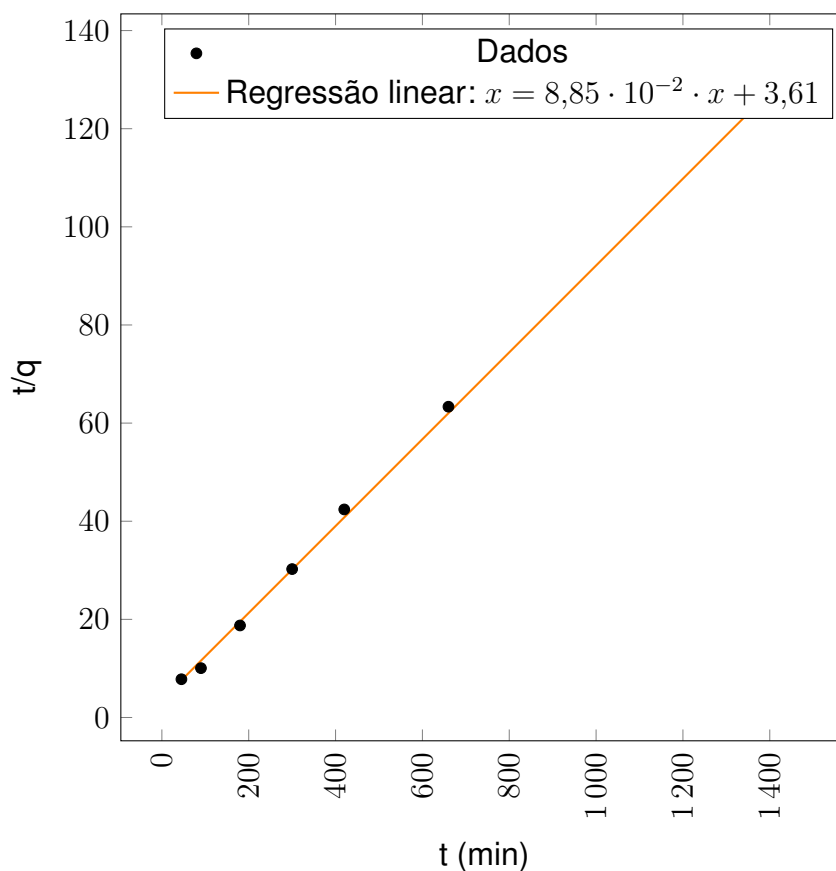
Fonte: Autor

4.19.2 Biocarvão CP2MM

**Figura 36** – Pseudo segunda ordem para CP2MM

Fonte: Autor

4.19.3 Carvão CANT

**Figura 37** – Pseudo segunda ordem para CANT

Fonte: Autor

Os biocarvões CA2MM e CANT apresentaram baixos coeficientes de determinação (Tabela 18) com o modelo cinético de pseudo primeira ordem. Isso indica que a quantidade ou concentração desses materiais muito provavelmente não interfere na velocidade da reação de adsorção. O biocarvão CP2MM apresentou coeficiente de determinação melhor com esse modelo cinético, porém também o apresentou para o modelo cinético de pseudo segunda ordem (Tabela 19), o que de fato é possível.

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT

	Pseudo-primeira ordem				
	R^2	angular	linear	Q_e (mg g ⁻¹)	K_1
CA2MM	0,7025	-0,0002	2,0999	8,1654	0,0002
CP2MM	0,9552	-0,0002	2,3605	10,5965	0,0002
CANT	0,6090	-0,0006	1,7021	5,4853	0,0006

Fonte: Autor

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT

	Pseudo-segunda ordem					Dif. intrapartícula
	R ²	angular	linear	Q _e (mg g ⁻¹)	K ₂	R ²
CA2MM	0,9936	0,1223	8,0607	8,1766	0,0303	0,6453
CP2MM	0,9806	0,1479	20,7234	6,7613	0,0143	0,9375
CANT	0,9992	0,0885	3,6142	11,2994	0,0490	0,4466

Fonte: Autor

Os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT apresentaram altos coeficientes de determinação (Tabela 19) com o modelo cinético de pseudo segunda ordem. Isso indica que a quantidade ou concentração desses materiais muito provavelmente é determinante na velocidade da reação de adsorção.

Cheng et al. (2013) obtiveram uma capacidade de adsorção de aproximadamente 15 mg g⁻¹ com utilização de um biocarvão composto de cerragem de pinus e lodo de esgoto desaguado para uma concentração inicial de MB de 40 mg L⁻¹. No presente trabalho, obteve-se valores de adsorção aproximadamente 10 mg g⁻¹ para uma concentração inicial de 10 mg L⁻¹ de MB.

Conclusão

Por meio de simulação de torrefação via análise térmica da amostra BMA nas temperaturas de 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C e 300 °C e análise de seus resíduos, as temperaturas de 260 °C, 280 °C e 300 °C foram selecionadas e utilizadas para produção de três biocarvões BMA260, BMA280 e BMA300.

Dentre os biocarvões BMA260, BMA280 e BMA300, BMA280 foi selecionado por apresentar estabilidade em meio aquoso maior.

BMA280 foi fracionado em duas frações com granulometria de 1mm (CA1MM) e 2mm (CA2MM).

A partir da biomassa de poda urbana (BM), foram obtidos, com uso da temperatura de 280 °C, as amostras CP1MM e CP2MM.

Os dados fornecidos pelas curvas TG/DTG da análise imediata para CA1MM, CA2MM, CP1MM e CP2MM permitiram determinar a estabilidade térmica, umidade, porcentagem de MO e % de cinzas à 600°C.

O Resultado de AI revelou que os biocarvões são de boa qualidade, por apresentarem elevados teores de carbono fixo e baixa umidade quando comparado com os outros biocarvões obtidos.

Os biocarvões de casca de amendoim CA1MM e de poda CP1MM apresentaram características desejáveis para o seu uso como adsorvente em meios aquosos, porém impuseram baixa vazão de produção, o que tornou-os não viáveis em uma planta industrial e por isso foram excluídos dos testes finais.

O uso de resíduos lignocelulósicos demonstraram serem viáveis para a produção de adsorventes de baixo custo, no entanto, a torra em baixas temperaturas (180°C a 300°C) de diferentes biomassas de acordo com alguns trabalhos não é suficiente para a ativação dos poros dos biocarvões.

Os biocarvões apresentaram resultado do PCZ abaixo do pH 7, indicando que estes biocarvões possuem superfície predominantemente ácida em meio aquoso. Teores de aproximadamente 60% de C, 30% de O e menos de 10% de H por meio de CHNS indicaram presença de grupos carregados negativamente como carbonilas, carboxilas e amidas, também evidenciados por FTIR, o que indica estar relacionado com grupos funcionais ácidos na superfície do carvão.

Por MEV e análise via software ImageJ foi possível verificar que os carvões CA2MM, CP2MM e CANT são macroporosos.

Por EDS, o biocarvão CA2MM apresentou C (68,2%), O (31,5%), Cl (0,1%) e Ca (0,2%), o biocarvão CP2MM apresentou C (73,5%), Ca (0,1%), O (23,7%) e P (2,7%) e CANT apresentou Al (3,8%), C (59%), Ca (0,5%), Fe (1,8%), K (0,7%), Mg (0,2%), Mn (0,7%), Na (0,1%), O (25,4%), S (2,1%), Si (5,6%) e Ti (0,2%). C e O são típicos dos materiais carbonáceos e os demais elementos como Cl, Ca, P, Si, Al, S, Fe, K, Mn, Ca, Mg, Ti e Na são originários do solo.

Os biocarvões apresentaram desempenho eficiente na capacidade de adsorção máxima (Q_e) para as soluções de azul de metileno, sendo para CA2MM ($8,2 \text{ mg L}^{-1}$) e CP2MM ($10,6 \text{ mg L}^{-1}$), ficando abaixo em desempenho, somente de amostra comercial, o biocarvão CANT ($11,3 \text{ mg L}^{-1}$), comumente utilizado nas plantas de tratamento de água potável e residual.

Os biocarvões CA2MM, CP2MM e CANT apresentaram fisisorção por meio da isoterma de Freundlich e adsorção na monocamada segundo a isoterma de Langmuir, características que os classificam como reutilizáveis e através da isoterma de Redlich-Peterson, que repostou ajuste aproximado à isoterma de Freundlich, alta intensidade de adsorção.

CA2MM apresentou pH (7,34), PCZ (4,63), densidade aparente ($0,13 \text{ g cm}^3$), vazão de $22,37 \text{ L h}^{-1}$ em coluna, efluente de DQO (18 mg L^{-1}), índice de iodo de 187,60, capacidade de adsorção máxima ($8,17 \text{ mg L}^{-1}$). CP2MM apresentou pH (6,98), PCZ (6,39), densidade aparente ($0,17 \text{ g cm}^3$), vazão de $13,88 \text{ L h}^{-1}$ em coluna, efluente de DQO (11 mg L^{-1}), índice de iodo de 247,59, capacidade de adsorção máxima ($10,6 \text{ mg/L}$). CANT apresentou PCZ (4,60), índice de iodo de 202,61, capacidade de adsorção máxima ($11,3 \text{ mg L}^{-1}$).

Os biocarvões CA2MM e CP2MM também permitiram sugerir uma utilização sustentável dos resíduos de poda e casca de amendoim, que frequentemente são queimados para produção de energia térmica.

Dado o estado granular e baixa densidade dos biocarvões CA2MM e CP2MM, estes necessitam de peletização ou disposição em cartuchos para uso em larga escala, pois seriam facilmente descartados em uma operação de lavagem de filtro. Outra opção seria uso em colunas.

As análises de DQO neste trabalho não constituem um fim em si mesmas, mas como um bom indicador de desempenho por sua presença interferir em outros possíveis parâmetros como cor, turbidez, condutividade, metais e orgânicos. A DQO é um procedimento analítico muito bem difundido, de alta disponibilidade e rápida execução e no que tange a qualidade analítica não impõe maiores dificuldades para boas práticas de laboratório.

Espera-se que esta pesquisa sobre o desenvolvimento de biocarvão com o uso

de análise térmica, alguns testes de exclusão e classificação, bem como adsorção em bancada e análise de DQO possam contribuir de forma prática para o avanço do conhecimento sobre o potencial do biocarvão como adsorvente em processos de tratamento de água residual e potável assim como já é apontado como fertilizante na agricultura para melhoramento do solo.

A diversidade de fontes de resíduos lignocelulósicos demanda um procedimento prático para produção de biocarvão, bem como padronização de procedimentos e controles. Cada biomassa produz um biocarvão único e é necessário que se determine parâmetros relevantes para uso em purificação da água.

As perspectivas futuras incluem a continuidade das pesquisas para aprimorar o processo de produção do biocarvão e sua utilização como meio filtrante em plantas de tratamento de água. A tecnologia está à disposição de parceiros para co-desenvolver o biochar em larga escala. Além disso, estudos com formulações contendo biocarvão têm apontado caminhos para a menor dependência da mineração, que produz o carvão antracitoso e para o aumento da sustentabilidade da produção destes adsorventes.

Essas são algumas das contribuições e perspectivas futuras da pesquisa sobre o desenvolvimento de biocarvão.

Sugestão Para Trabalhos Futuros

Investigar a lixiviação de metais e espécies presentes no carvão utilizando medidas UV-Vis, Espectroscopia de infravermelho, Espectroscopia de Absorção Atômica.

Estudar a cinética de degradação térmica dos biocarvões por meio de técnicas termoanalíticas - Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de forma a relacioná-los à presença de componentes orgânicos (matéria orgânica, como um todo) e inorgânicos (argilominerais, carbonatos), além da obtenção de parâmetros cinéticos que norteiem o entendimento da cinética de degradação em estado sólido desses resíduos;

Determinação do índice de iodo.

Testar a adsorção de outras substâncias.

Ensaio de coluna.

Titulação de Bohrer para verificar grupos funcionais.

PCZ em diferentes adsorbatos.

Confeccionar blendas de biocarvões com outros materiais, como o lodo de tratamento de água por tanino, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio ferroso, policloreto de alumínio (PAC), sulfato ferroso.

Adsorção de metais.

Encapsular os biocarvões em cartuchos para uso em planta de tratamento.

Referências

- ABRAF. Anuário estatístico-associação brasileira de produtores de florestas plantadas. *Anuário Estatístico ABRAF*, p. 146, 2013. ISSN 1980-8550. Citado na página 36.
- ACHARYA, J. et al. Removal of lead (ii) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.*, v. 149, n. 1-3, p. 249–262, jul. 2009. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708007080>>. Citado na página 54.
- ADAMČÍKOVÁ, L.; PAVLÍKOVÁ, K.; ŠEVČÍK, P. The methylene blue-d-glucose-o₂ system. oxidation of d-glucose by methylene blue in the presence and the absence of oxygen. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley Online Library, v. 31, n. 6, p. 463–468, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.
- ADELEYE, A. S. et al. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 286, p. 640–662, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- AHMADPOUR, A.; DO, D. Characterization of modified activated carbons: Equilibria and dynamics studies. *Fuel Energy Abstr.*, v. 37, n. 10, p. 184, 1996. ISSN 01406701. Citado na página 32.
- AHMEDNA, M. et al. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. v. 117, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties1louisiana agricultural experiment station manuscript 99-21-0066.1. *Bioresour. Technol.*, v. 71, p. 113–123, 2000. ISSN 09608524. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. *Bioresour. Technol.*, v. 71, p. 103–112, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Elsevier, v. 36, n. 2, p. 137–148, 1996. Citado na página 28.
- AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: Isotherms and kinetic studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISSN 2193-567x. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13369-017-2934-z>>. Citado na página 39.
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. [S.l.]: American Public Health Association, 2005. v. 21. Citado na página 43.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. [S.l.]: American Public Health Association, 2022. v. 24. Citado 5 vezes nas páginas 40, 43, 57, 67 e 69.

ASTUTI, N.; WIBOWO, N.; AYUB, M. The porosity calculation of various types of paper using image analysis. *Jurnal Pendidikan Fisika Indonesia*, v. 14, n. 1, p. 46–51, 2018. Citado na página 52.

BAHNG, M. K. C. et al. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. n. 651, p. 117138, 2009. Citado na página 27.

BANSODE, R. et al. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 89, n. 2, p. 115–119, 2003. Citado na página 32.

BANSODE, R. R. et al. Pecan shell-based granular activated carbon for treatment of chemical oxygen demand (cod) in municipal wastewater. *Bioresour. Technol.*, v. 94, n. 2, p. 129–135, 2004. ISSN 09608524. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 35.

BASU, P. Introduction. In: *Biomass Gasif. Des. Handb.* Burlington, MA: Elsevier, 2010. p. 1–25. ISBN 9780123749888. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123749888000015><http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123749888>>. Citado na página 72.

BECKER, H. et al. Pseudo-stem banana fibers: characterization and chromium removal. *Orbital: The Electron. J. Chem.*, v. 5, n. 3, p. 164–170, 2013. Citado na página 73.

BERNARDO, M. et al. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. *International Journal of Environmental Science and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, v. 13, p. 1989–2000, 2016. ISSN 17352630. Citado na página 39.

BISHOP, P. L.; BISHOP, P. L. *Pollution prevention: fundamentals and practice*. [S.l.], 2000. Citado na página 30.

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. *Diário Oficial da União*, v. 202, p. 2007, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

BRASIL. Portaria gm/ms nº 3562, de 12 de dezembro de 2021. *Diário Oficial da União*, v. 202, p. 2007, 2021. Citado na página 71.

BRASIL, G. F. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. *Diário Oficial da União*, p. 2, 2010. ISSN 09596526. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil/_03/_ato2007-2010/2010/lei/l123>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 25 e 39.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. n. 91, p. 87102, 2003. Citado na página 28.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, v. 38, p. 68–94, 2012. ISSN 09619534. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>>. Citado na página 23.

BROWING, B. L. The composition and chemical reactions off wood. *The chemistry of wood*, Academic Press, p. 57–102, 1974. Citado na página 29.

BROWNE, F. L. et al. *Theories of the combustion of wood and its control*. [S.l.]: Madison, Wis.: US Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1958. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008. ISSN 01004042. Citado 3 vezes nas páginas 31, 35 e 39.

CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 36, n. 12, p. 1529–1538, 2001. Citado na página 74.

CAO, N. et al. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues. *Carbon N. Y.*, v. 40, n. 4, p. 471–479, 2002. ISSN 00086223. Citado na página 31.

CAPANA, A. S. *Caracterização e estudo do comportamento térmico de resíduo (lodo) proveniente de estações de tratamento de água e de esgotos do município de araraquara-sp*. 83 p. Dissertação (Master thesis) — Universidade Estadual Paulista, 2009. Citado na página 74.

CAPANA, A. S. et al. Thermal behavior of residues (sludge) originated from araraquara water and sewage treatment station. *Akadémiai Kiadó*, co-published with Springer Science+ Business Media BV, v. 97, n. 2, p. 601–604, 2009. Citado na página 73.

CARDONA, B. I. T.; FUENTE, I. Gómez de la. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. *Ciência Uanl*, v. 5, n. 2, 2002. Citado na página 74.

CAVALCANTI, C. *DESENVOLVIMENTO E NATUREZA: Estudos para uma sociedade sustentável*. Cambridge: INPSO-FUNDAJ, Instituto de Pesquisas Sociais-Fundacao Joaquim Nabuco, 1994. v. 58. 262 p. ISSN 0066-4804. ISBN 9788578110796. Disponível em: <<http://bibliotecavirtual.clacso.org.ar/Brasil/dipes-fundaj/20121129023744/cavalcanti1.pdf>>. Citado na página 25.

CENENS, J.; SCHOONHEY, R. Visible spectroscopy of methylene blue on rectorate, laponite b, and barmy in aqueous suspension. *Clays Clay Miner.*, v. 36, n. 3, p. 214–224, 1988. Disponível em: <<http://www.clays.org/journal/archive/volume36/36-3-214.pdf>>. Citado na página 38.

CHEN, Y.; MA, Q.; LIU, X. Valorization of lignocellulosic waste materials: A review on current state, challenges, and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 330, p. 124959, 2021. Citado na página 22.

CHENG, G. et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalination and Water Treatment*, Taylor & Francis, v. 51, n. 37-39, p. 7081–7087, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 26, 38, 39 e 97.

CHEREMISINOFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. *Carbon adsorption handbook*. [S.l.]: Ann Arbor Science Publishers, 1978. Citado na página 34.

- CONTENT, D. P. R.; BRK. *Usos da água: confira 7 finalidades da utilização desse recurso*. 2020. Disponível em: <<https://blog.brkambiental.com.br/usos-da-agua/>>. Citado na página 22.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, ACS Publications, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004. Citado na página 27.
- DANTAS, A. et al. Remoção de cor, de ferro e de manganês em água com matéria orgânica dissolvida por meio da pré-oxidação, coagulação, filtração e adsorção em carvão ativado granular. *Revista DAE*, v. 59, n. 186, p. 46–55, 2011. Citado na página 68.
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004. ISSN 01652370. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 30.
- DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002. ISSN 0090-8312. Citado na página 27.
- DIAS, D. S. et al. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Springer Netherlands, 2017. ISSN 15882926. Citado 5 vezes nas páginas 25, 49, 50, 51 e 64.
- DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833–846, 2007. ISSN 03014797. Citado na página 39.
- EL-HENDAWY, A. N. A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Appl. Surf. Sci.*, v. 252, n. 2, p. 287–295, 2005. ISSN 01694332. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 34.
- EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001. ISSN 09277757. Citado na página 38.
- FORNILI, S. L.; SGROI, G.; IZZO, V. Solvent isotope effect in the monomer–dimer equilibrium of methylene blue. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Royal Society of Chemistry, v. 77, n. 12, p. 3049–3053, 1981. Citado na página 38.
- FUKUMOTO, A. A. F.; KURODA, E. K. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, v. 24, n. 2, p. 295304, Mar 2019. ISSN 1413-4152. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522019183445>>. Citado na página 84.
- GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; MÉNDEZ, A. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 108, n. 2, p. 769–775, maio 2012. ISSN 1388-6150. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-011-2116-2>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- GOLDSTEIN, I. S. Degradation and protection of wood from thermal attack. *Wood deterioration and its prevention by preservative treatments*, v. 1, p. 307–40, 1982. Citado na página 28.

- GUILARDUCI, V. V. D. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, dez. 2006. ISSN 01004042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600015&lng=pt&nr>. Citado 3 vezes nas páginas 39, 52 e 79.
- GUO, Y. et al. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Mat. Chem. Phys.*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 132–137, 2003. Citado na página 35.
- GWENZI, W. et al. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*, Elsevier Ltd, v. 197, p. 732–749, 2017. ISSN 10958630. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.087>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 39.
- HAANDEL, V.; LETTINGA, A. C.; G. *Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente*. [S.l.]: Campina Grande: s. n., 1994. Citado na página 41.
- HANDA, T. et al. The location and microenvironment of dimerizing cationic dyes in lipid membranes as studied by means of their absorption spectra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, The Chemical Society of Japan, v. 56, n. 9, p. 2548–2554, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 90.
- HANG, P. T.; BRINDLEY, G. Methylene blue absorption by clay minerals. determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii). *Clays and clay minerals*, v. 18, n. 4, p. 203–212, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 90.
- HARIS, M. R. H. M.; SATHASIVAM, K. The removal of methyl red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers. *Am. J. Appl. Sci.*, v. 6, n. 9, p. 1690–1700, 2009. ISSN 15469239. Citado na página 55.
- HAYASHI, J. et al. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: preparation and characterization. *Microporous and mesoporous Materials*, Elsevier, v. 55, n. 1, p. 63–68, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 33.
- HESAS, R. H. et al. Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Elsevier B.V., v. 104, p. 176–184, 2013. ISSN 01652370. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.006>>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 90.
- HU, Z. et al. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Sep. Purif. Technol.*, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 47–52, 2003. Citado na página 33.
- HUNG, C.-Y. et al. Characterization of biochar prepared from biogas digestate. *Waste Management*, v. 66, p. 53–60, 2017. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17302908>>. Citado na página 83.
- IBÁ. *Relatório IBÁ 2014*. [S.l.], 2014. Citado na página 36.
- IBÁ. *Relatório IBÁ 2017*. [S.l.], 2017. 100 p. Citado na página 36.
- IBÁ. *Relatório IBÁ 2022*. [S.l.], 2023. 77 p. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.

INGLEZAKIS, V. et al. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Res.*, Elsevier, v. 35, n. 9, p. 2161–2166, 2001. Citado na página 34.

ISMADJI, S. et al. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: Pore structure development and characterization. *Bioresour. Technol.*, v. 96, n. 12, p. 1364–1369, 2005. ISSN 09608524. Citado na página 31.

IUPAC, U. a. I. d. Q. P. e. A. *Reporting Physisoption data for gas/solid systems*. [S.l.: s.n.], 1982. v. 54. 2201–2218 p. Citado na página 33.

KADIRVELU, K. et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, v. 87, n. 1, p. 129–132, 2003. ISSN 09608524. Citado 4 vezes nas páginas 23, 30, 32 e 35.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Adsorption of nickel (ii) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.*, v. 24, n. 3, p. 497–505, 2001. ISSN 13835866. Citado na página 30.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, ACS Publications, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010. Citado na página 30.

KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Mater. Chem. Phys.*, v. 91, n. 2-3, p. 471–476, 2005. ISSN 02540584. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 52.

KLIEVE, J.; SEMMENS, M. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Res.*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 161–168, 1980. Citado na página 34.

KOLLMAN, F. F. P.; COTê, J. W. A. Principles of wood science and tecnology. *Solid Wood*, Springer Verlag, p. 592, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Clean up of acidic leachates using fly ash barriers: laboratory column studies. *Global nest: The international journal*, v. 6, n. 1, p. 81–89, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 75.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals engineering*, Elsevier, v. 17, n. 2, p. 183–194, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 75.

KURODA, E. K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. *Anais, Abes, Campo Grande*, v. 10, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. *Front. Ecol. Environ.*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 381–387, 2007. Citado na página 27.

LEVAN, S. L.; WINANDY, J. E. Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review. *Wood and Fiber Science*, v. 22, n. 1, p. 113–131, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

- LIMA, I. M.; MARSHALL, W. E. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 96, n. 6, p. 699–706, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and purification technology*, Elsevier, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008. Citado na página 56.
- LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel*, Elsevier Ltd, v. 158, p. 159–165, 2015. ISSN 00162361. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.032>>. Citado na página 23.
- LONAPPAN, L. et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Manag.*, Elsevier Ltd, v. 49, p. 537–544, 2016. ISSN 18792456. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.015>>. Citado na página 55.
- LÓPEZ-LUNA, J. et al. Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 8, p. 950, Jul 2019. ISSN 2523-3971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>>. Citado na página 90.
- MARCELINO, N. V. A.; CUBA, R. M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, v. 26, n. 4, p. 669681, ago. 2021. ISSN 1413-4152. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-415220200088>>. Citado na página 24.
- MARTINS, A. F. et al. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Quim. Nova*, v. 30, n. 4, p. 873–878, 2007. ISSN 01004042. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 35.
- MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. *PENEDO, WR Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: CETEC*, v. 1, p. 9–26, 1980. Citado na página 29.
- MATTSON, J. S.; MARK, H. B. *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*. [S.l.]: M. Dekker, 1971. Citado na página 32.
- MENDES, E. et al. *Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos*. 112 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 90.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, ACS Publications, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. Citado na página 28.
- MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by zncl₂ activation. *Chem. Eng. J.*, v. 115, n. 1-2, p. 121–131, 2005. ISSN 13858947. Citado 3 vezes nas páginas 30, 32 e 35.

MOLINA-SABIO, M. et al. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, Elsevier, v. 33, n. 8, p. 1105–1113, 1995. Citado na página 33.

MUPA, M.; RUTSITO, D. D.; MUSEKIWA, C. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar prepared from eichhornia crassipes (water hyacinth)-molasses composite: Kinetic and equilibrium studies. *African J. Pure Appl. Chem.*, v. 10, n. 6, p. 63–72, nov. 2016. ISSN 1996-0840. Disponível em: <<http://academicjournals.org/journal/AJPAC/article-abstract/2764FDF61453>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 38 e 54.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, v. 14, n. 1, p. 2938, Jan 2009. ISSN 1413-4152. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000100004>>. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 84.

NAKAMOTO, K.; NAKAMOTO, K. et al. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. [S.l.]: Wiley, 1977. Citado na página 74.

NG, C. et al. Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. *Bioresour. Technol.*, v. 84, n. 2, p. 177–185, 2002. ISSN 09608524. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 34.

NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: Pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015. ISSN 1806-9657. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000200321&lng=en&nr>. Citado na página 23.

NOZELA, W. C. *Caracterização do lodo de esgoto, após desaguamento e secagem térmica, da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara / SP*. 0–90 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, 2014. Citado na página 25.

OBST, J. R. Analytical pyrolysis of hardwood and softwood lignins and its use in lignin-type determination of hardwood vessel elements. *J. Wood Chem. Technol.*, Taylor & Francis, v. 3, n. 4, p. 377–397, 1983. Citado na página 29.

OLIVEIRA, J. B. *Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal*. [S.l.: s.n.], 1982. 77–89 p. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents. *J. Hazard. Mater.*, v. 165, n. 1-3, p. 87–94, 2009. ISSN 03043894. Citado na página 23.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, v. 59, p. 338–344, 2013. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000200021&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Citado na página 39.

OŚCIK, J. *Adsorption*. E. Horwood, 1982. (Ellis Horwood series in physical chemistry). ISBN 9780853121664. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=o2B2cgAACAAJ>>. Citado 3 vezes nas páginas 85, 86 e 89.

- PARK, J. et al. Transformation of lignonocellulose during torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, n. 919, p. 199–306, 2013. Citado na página 73.
- PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Quim. Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008. ISSN 01004042. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 35.
- PONEC, V.; KNOR, Z.; CERNY, S. *Adsorption on solids [by] Vladimir Ponec, Zlatko Knor [and] Slavoj Cerny; English translation [from the Czech] edited by D. Smith and NG Adams*. [S.l.: s.n.], 1974. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. part 2. analysis of products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 77, n. 1, p. 35–40, 2006. ISSN 01652370. Citado na página 30.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The engineering of pt/carbon catalyst preparation. *Univ. Illinois, Chicago*, p. 14, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 79.
- RIVERA-UTRILLA, J. et al. Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 323–330, 2003. Citado na página 35.
- RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 11, n. 1, p. 21–26, 2006. Citado na página 34.
- SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; KAUSHAL, P. Production, activation, and applications of biochar in recent times. *Biochar*, Springer, v. 2, p. 253–285, 2020. Citado na página 37.
- SANTOS, L. B. D. *Produção de biochar a partir de pele de pinus para geração sustentável de energia*. 199 p. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico De Aeronáutica, 2005. Citado na página 58.
- SHAFIZADEH, F. *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. Indústrias de processos químicos. In: *Indústrias de processos químicos*. [S.l.]: Guanabara Dois, 1980. Citado na página 32.
- SILVA, F. R. da et al. Effect of addition of surface water treatment sludge to biomass in biochar porosity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 138, n. 5, p. 3551–3558, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 65, 71 e 73.
- SILVA, J. *Pinus elliottii: Tecnologia de pirólise e resinagem Algumas identifições no alcatrão vegetal*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.
- SILVA, J.; VASILICH, E. V. Pirólise: uma alternativa na conversão de resíduos sólidos. *Scientia*, v. 9, n. 2, p. 53–57, 1998. Citado na página 26.
- SILVA, J.; VASILICH, E. V. Carvão ativo resultante de pirólise de casca de arroz: uma aplicação na remoção de coloração em solução aquosa. *Anais....*, Maio 2004. In: IV Simpósio Internacional de Qualidade ambiental. Citado na página 26.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, v. 31, n. 6, p. 1543-1552, 2008. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600045>>. Citado na página 28.

SMIDT, E.; BÖHM, K.; SCHWANNINGER, M. The application of ft-ir spectroscopy in waste management. *Fourier Transforms-New Analytical Approaches and FTIR Strategies. Rijeka, Croatia: InTech*, p. 405–430, 2011. Citado na página 72.

SMIDT, E.; MEISSEL, K. The applicability of fourier transform infrared (ft-ir) spectroscopy in waste management. *Waste Management*, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 268–276, 2007. Citado na página 74.

SPERLING, V.; M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. *Belo Horizonte: DESA/UFMG*, v. 1., 1996. Citado na página 42.

SPERLING, V.; M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. *Belo Horizonte: DESA/UFMG*, v. 2., 1996. Citado na página 42.

STELT, M. J. C. van der et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenergy*, v. 35, n. 9, p. 3748–3762, 2011. ISSN 09619534. Citado na página 23.

STOECKLI, F. et al. The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons. *Carbon*, Elsevier, v. 40, n. 3, p. 383–388, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

TAYLOR, R. K. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Wiley Online Library, v. 35, n. 4, p. 195–207, 1985. Citado na página 38.

TEDESCO, A. M.; OLIVEIRA, G. A.; TROJAN, F. Avaliação da vulnerabilidade à contaminação das águas subterrâneas por meio dos métodos ahp e topsis. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, v. 26, n. 3, p. 401-407, May 2021. ISSN 1413-4152. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1413-415220190322>>. Citado na página 22.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>. Citado 3 vezes nas páginas 80, 81 e 82.

TOLES, C. A. et al. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 87–92, 2000. Citado na página 35.

TORQUATO, L. D. M. et al. Thermal characterization of anaerobic sludges from wastewater treatments applied to biological generation of h₂. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 127, n. 2, p. 1–9, fev. 2016. ISSN 15882926. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5932-6>>. Citado 3 vezes nas páginas 25, 65 e 73.

TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using co₂ atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 128, n. 1, p. 1–14, abr. 2017. ISSN 1388-6150. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5882-z>>. Citado 3 vezes nas páginas 51, 63 e 71.

TRAZZI, P. A. et al. Biocarvão: Realidade e potencial de uso no meio florestal. *Ciência Florestal*, Universidade Federal de Santa Maria, v. 28, n. 2, p. 875887, abr. 2018. ISSN 1980-5098. Disponível em: <<https://doi.org/10.5902/1980509832128>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 37 e 71.

TU, Y. et al. Characterization and application of magnetic biochars from corn stalk by pyrolysis and hydrothermal treatment. *BioResources*, v. 12, p. 1077–1089, 2016. ISSN 1930-2126. Citado na página 39.

TÉCNICAS, A. B. de N. *Carvão ativado pulverizado – Determinação granulométrica – MB-3412*. Rio de Janeiro, 1991. Citado na página 74.

WEN, J. L. et al. Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction. *Appl. Energy*, Elsevier Ltd, v. 121, p. 1–9, 2014. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.001>>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 72.

WENZL, H. F. J. *The chemical technology of wood*. [S.l.]: Academic Press, 1970. 692 p. Citado na página 29.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Elsevier B.V., v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011. ISSN 01652370. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>>. Citado na página 23.

YALCIN, N. et al. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon N. Y.*, v. 38, n. 14, p. 1943–1945, 2000. ISSN 00086223. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.

YOUSSEF, A.; EL-NABARAWY, T.; SAMRA, S. Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. sorption of cadmium (ii) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 235, n. 1-3, p. 153–163, 2004. Citado na página 79.

ZHURAVLEV, L. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, Elsevier, v. 173, n. 1, p. 1–38, 2000. Citado na página 73.

Anexos

Artigo publicado - Effect of addition of surface water treatment sludge to biomass in biochar porosity



Effect of addition of surface water treatment sludge to biomass in biochar porosity

Francisco Raimundo da Silva¹ · Weverton Campos Nozela¹ · Diógenes Dos Santos Dias¹ · Sonia Almeida¹ · Marisa Spirandelli Crespi¹ · Clóvis Augusto Ribeiro¹

Received: 28 September 2018 / Accepted: 9 June 2019 / Published online: 18 June 2019
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019

Abstract

Samples of pruning sawdust (PS) and water treatment plant (WTP) sludge residue were collected and mixed in proportions of 10 to 80% of WTP sludge in PS, submitted to torrefaction at 260 °C, and the resulting biochar samples were submitted to TG/DTG analysis to assess their decomposition, thermal stability, and immediate analysis. Also, the nitrogen adsorption–desorption isotherm, mercury-injection capillary pressure (MICP), ultimate analysis, SEM, EDS, and FTIR were employed. The biochars of blend with 20% of sludge (BB20) and PS without sludge (BBM) were the ones that presented the best stability test in an aqueous medium. The biochar BB20 presented thermal stability (190 °C), moisture (5.7%), volatiles (48.6%), fixed carbon (35.9%), ash (9.8%), BET surface area ($0.7942 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mean pore diameter (389.13 Å), adsorption–desorption isotherm characteristic of the mesoporous material, highest MICP total pore volume, porosity (76.7%), total pore area ($62.859 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mean pore diameter ($0.1322 \mu\text{m}$), the predominance of macropores. The biochar BBM showed BET surface area ($1.3366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mean pore diameter (169.97 Å), adsorption–desorption isotherm characteristic of mesoporous material, better second one MICP total pore volume, porosity (64.4%), total pore area ($76.520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mean pore diameter ($0.0786 \mu\text{m}$) also, macroporosity. According to the results presented, the biochar BB20 itself to several uses as substitution of anthracite coal in water and filtration systems plant for the wastewater treatment due to macroporosity and as a viable solution to the reuse of these two residues.

Keywords Biochar · Torrefaction · Sustainability · Porosity

Introduction

Brazil is rich in several biomasses, such as sugar cane bagasse, orange bagasse. Another source of biomass is the pruning waste of trees, which are present in every city [1]. To ensure public health, the treatment of water for the supply of a city is crucial. In water treatment plants (WTP), the generation of waste occurs, whose destination is precarious and often inadequate and can be converted to solid fuels [2] or biochars [3].

Researches have shown that the most efficient performance of activated carbon in specific applications does not

correspond to the physicochemical parameters usually employed. For example, activated carbon with the lower surface area than usually indicated may be more efficient in the removal of certain organic components [4].

Characterization of activated carbon is presented, classically, by some physical properties (surface area, apparent specific mass, among others) and chemical (ash content, pH, electrical conductivity, and others). These properties are currently used to characterize commercial activated carbon, indicating the experimental performance of these coals, mainly for some industrial applications, but does not characterize the ability of activated carbon to adsorb a particular contaminant, which is fundamental for environmental applications.

It explains the great interest aroused by the development of activated carbons with specific characteristics for certain applications, mainly in the environment area. Some of the studies above have demonstrated the satisfactory

✉ Francisco Raimundo da Silva
chicotrance@gmail.com

¹ Department of Analytical Chemistry, Chemistry Institute, São Paulo State University, Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara, SP 14800-900, Brasil

performance of activated carbons, from residues, in the removal of organic and inorganic compounds, even those with a lower surface area.

The adsorption capacity of the activated carbon is determined, not only by its total surface area but also by its porous internal structure and the presence of functional groups on the surface of the pores. The pore size of the coal determines its adsorption capacity, its chemical structure influences interactions with polar adsorbates, and nonpolar and its active sites determine the type of chemical reactions with other molecules [5].

For example, small pore activated coals will not adsorb large adsorbate molecules and large pore coals may not be able to retain small adsorbate molecules [6, 7]. Through the pyrolytic process, it is possible to convert lignocellulosic residues to activated carbon.

In 2016, the Brazilian forestry sector accounted for 91% of all wood produced for industrial purposes and 6.2% of Industrial GDP in the Country [8]. There is a large amount of lignocellulosic residues, produced directly in the mechanical wood processing industries, as well as by-products in the pulp and paper, wood panel and biorefinery industries.

The disposal of waste, without proper disposal, causes severe environmental problems, such as silting and pollution of rivers, air pollution, and generates an economic problem because it prevents the supply of raw material to other industrial processes. So, the high availability and the low cost of forest residues have aroused interests as to their best use [9].

Brazil has 7.2 million hectares of planted area [10], with Eucalyptus and Pinus being the most present. In 2012, the area occupied by Eucalyptus and Pinus forest plantations in Brazil totaled 6.66 million hectares, of which 76.6% corresponded to the Eucalyptus plantation area and 23.4% to the Pinus plantations. Thus, they represent great potential in the generation of raw material (lignocellulosic residues) for the production of pellet and biochar.

Biomass exploitation policies play a keyhole in a future worldwide economy, and its potential is underestimated [11]. Its use is encouraged by the National Solid Waste Policy, the Brazilian Federal Law No. 12,305/2010, which encourages the reuse of such waste, according to its peculiarities and they also proposed the disposal of those that have no use [12].

In 2015, the municipality of Araraquara produced about 13,256.69 tons of pruning residues from trees, of which 561.6 tons were extracted as firewood and sent to potteries and 67.88 tons extracted as shredded branches and sent to the settlements Bela Vista and Monte Alegre, located in the municipality. As follows, the present study aims to demonstrate a possible application of biochar of pruning

residue of urban trees combined with the sludge of surface water treatment plant of the city of Araraquara as a sorbent.

This study was done seeking to find answers about the influence of the mixture of materials on the porosity of the biochar blends because such knowledge is necessary to adjust or control the characteristics of the desired material. Mixing solutions containing metals like iron or residues containing them to plant biomasses before pyrolysis or torrefaction changes positively the characteristics of the resulting biochars [13], and therefore, the use of iron-containing wastes is environmentally friendly [14].

Materials and methods

Biomass samples: source and preparation

Urban pruning tree: collection and preparation The pruning residues (PS) sample was collected in a landfill from Acacia Cooperative of Collectors (21°46'01.3"S 48°07'31.1"W), belonging to the Autonomous Department of Water and Sewers of the Araraquara city.

The sample was previously ground by a tractor-driven grinder in collection (Fig. 1) and were placed on trays in a air at 60 °C Soc. Fabel Ltda. electric stove, Model 170, Voltage (220 V), Power (4500 W), for 3 days.

After drying, the samples were crushed in rural knife grinder (Fig. 1) and sieved on a Granutest ABNT 35 Bronzinox Laboratory Test Sieve, aperture 2.00 mm from Bronzinox LTDA, Brazil. After this stage, the residues were submitted for the preparation of blends and formation of biochars.

Dewatered WTP sludge: collection and preparation Three samples of 20 L sludge from the Surface Water Treatment Plant Fonte (LD) (21°46'11.1"S 48°10'10.7"W) (Fig. 2) located in Araraquara city were collected, in subsequent days, combined, allowed to settle, discarded the supernatant, and filtered on paper filter No. 10.

About 20 g of LD were dried at 100 °C per 24 hours for further characterizations (LDS).

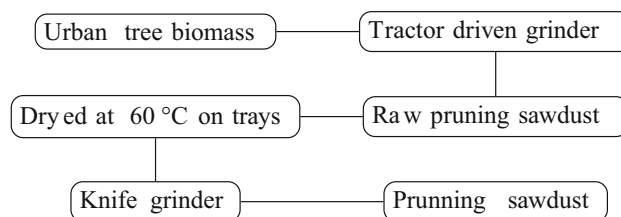


Fig. 1 Pruning crushing system for trees in the municipality of Araraquara

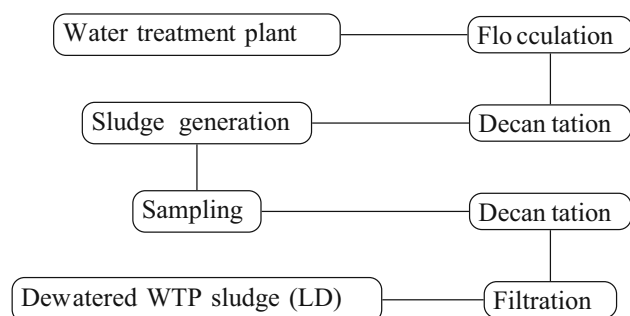


Fig. 2 Sludge sampling schema

Biochar preparation

From the dewatered WTP sludge (LD) (Fig. 2) and biomass (BM) samples, the blends in the proportions of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80% of LD by mass in PS and designated B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70 and B80, respectively, and later torrefied in a EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG equipment and Controls Inc. in the absence of oxygen, following the heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to 260°C and held at this temperature for 60 min [15], resulting in biochars BBM, BB10, BB20, BB30, BB40, BB50, BB60, BB70, and BB80, respectively.

Characterization

Characterization of the biochars were carried out through some physical and chemical properties, such as thermal stability (TG and DTG), proximate analysis (moisture, fixed carbon, volatile carbon and ash), stability in aqueous medium, ultimate analysis (C, H, N, S and O), infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), specific surface area (BET), and internal porosity by mercury-injection capillary pressure (MICP). For BET and MICP determinations also was used a sample of commercial activated carbon Ecolab 106-90 (CM) from Carbomafra S/A Chemical Industries, Curitiba/PR and common anthracite char (CANT).

Thermal analysis

Thermal stability

The thermal stability of the samples was performed on an SDT-2960 from TA Instruments, equipped with a horizontal thermobalance capable of operating simultaneously in the TG/DTG-DTA modes. The instrument is coupled to an oven that can be programmed from room temperature to 1500°C . Mass capacity of 200 mg (350 mg including the crucibles), sensitivity Δ of 0.001°C . For this analysis, the samples are packed in an alumina crucible under an air

atmosphere in heating at $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, from room temperature, about 25°C , to the final temperature of 1000°C . The mass of biochar samples used was about 10.0 mg analyzed [16].

Stability in water

The obtained biochars BBM, BB10, BB20, BB30, BB40, BB50, BB60, BB70, and BB80 were taken to pellets formation, using 700 mg of biochar sample, placed in a stainless-steel mold and subjected to a pressure of 4 t by a hydraulic press. After pelleting, were taken into 50 mL of deionized water for 24 h and verified whether they remained cohesive, even after shaking [15].

Proximate analysis

Proximate analysis [17] of BBM and blends were obtained through the TG curves of ambient temperature up to 110°C , with a heating rate of $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in an atmosphere of CO_2 with a flow of 110 mL min^{-1} , isotherm of 15 min in CO_2 atmosphere, heating from 110°C to 600°C in CO_2 atmosphere with heating rate of $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$, isotherm for 30 min in CO_2 atmosphere and finally isotherm for 30 min in atmosphere of dynamic air with flow of 110 mL min^{-1} . Immediate analysis of the biomass and its blends without torrefaction also were obtained under the same previous conditions. Biochar sample masses of 10.0mg were used.

Ultimate analysis

For ultimate analysis, the CHNS/O 2400 Series II (Perkin Elmer) Elementary Analyzer, which enables determination of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen in materials organic and organic matrices. The technique uses combustion in pure oxygen for the determination of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur [18].

FTIR analysis

The absorption spectroscopy in the infrared region aims at determining the frequencies of vibrations of the functional groups present in the blends. An absorption spectrophotometer was used in the middle infrared region, with Fourier transform, BRUKER VERTEX 70 model, DLATGS detector, reading range from 400 to 4000 cm^{-1} , with TAR (Total attenuated reflectance) accessory, which allowed the analysis without using KBr. The biochar samples were oven-dried for a period of 24 h, 100°C . Afterward, they were crushed and inserted in the

equipment, without the addition of KBr. The reading spectrum used is in the range of 400 to 4000 cm^{-1} [19].

Nitrogen adsorption–desorption isotherm: determination of specific surface area

The nitrogen adsorption–desorption measurements were performed using a Micromeritics equipment, model ASAP 2000, with ASAP software, Version 5.01. The textural parameters were determined from the obtained isotherms. The adsorption and the desorption of nitrogen were carried out at the temperature of the liquid nitrogen (77K). From the nitrogen adsorption curve, the specific surface area (BET method) were obtained, while desorption isotherm [20] obtained the pore size distribution (BJH).

Mercury-injection capillary pressure

Mercury-injection capillary-pressure measurements were performed in a Micromeritics Instrument Corp. Porosimeter, Model WIN9400 Series. Were used 400mg sample and maximum intrusion pressure of 50.000 psi [21].

Scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS)

The morphology of the blends was verified by the scanning electron microscopy technique (SEM) [18, 19], with micrographs generated by topographic contrast through of a FEG-MEV (JEOL, Model 7500F) equipment coupled with EDS (energy-dispersive X-ray analyzer). To carry out the analyses were used several resolutions and 20 k V acceleration voltage.

Results and discussion

Thermogravimetric characterization

Thermal stability Because WTP sludge has some amount of metals and inorganic matter [22], are expected that its addition to the pruning sawdust enhances the amount of ash in biochars after torrefaction (Fig. 3) above of 500 °C in the thermogravimetric analysis. The amount of moisture of the biochar of the blends ranges from 3.1 to 5.7% mass while in biochar, the total presented was 4.5%, volatile carbon presented by the biochars of the blends were 39.4 to 48.8 %, slightly below the presented by the pure biomass.

Proximate analysis It was decided to carry out the proximate analysis (Fig. 4) using biochar blends of 10 to 50% of sludge in biomass, due to the performance of the blends with proportions 60, 70 and 80% of sludge per mass

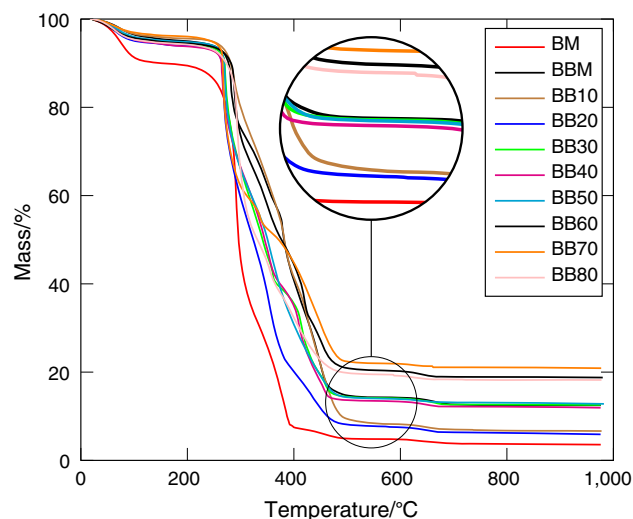


Fig. 3 TG curves of BM, BBM, BB10–BB80 in air atmosphere at 20 °C min⁻¹

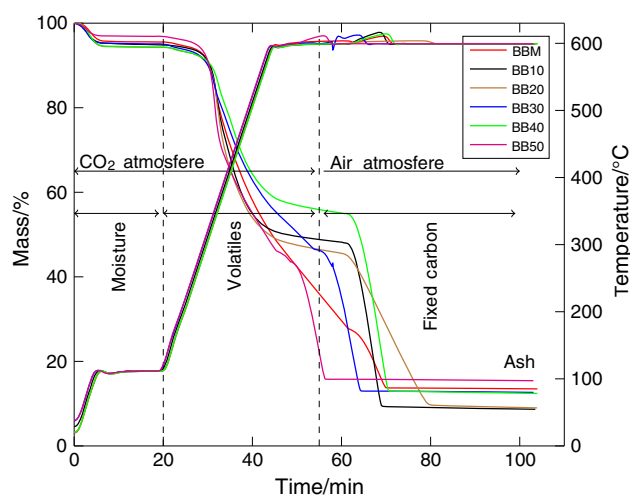


Fig. 4 Proximate analysis with CO₂ and air atmosphere at 100 mL min⁻¹

of biomass not forming pellets, be brittle and also because only the biochars BBM and BB20 were stable in determination of stability in aqueous medium. The fixed carbon presented by BBM was lower than its blends. The addition of sludge to the biomass at the beginning unchanged the loss of moisture in the atmosphere of CO₂ and enhanced volatile and organic stability.

The stability of biochars BBM and BB20 in aqueous media lead to the conclusion that this type of residue integrates only in small amounts into the lignocellulosic biomass. From Fig. 4, we can see that BB20 presented higher stability for fixed carbon at 600 °C even in a oxidative atmosphere.

Nitrogen adsorption–desorption isotherm

Figure 5 presents the graphics of nitrogen adsorption–desorption isotherms for samples BBM, BB20, CM, and CANT. The sample CM presented microporosity, while BBM, BB20, and CANT presented themselves as macroporous [21].

The results of surface parameters are shown in Table 1.

The sample CM presented the greatest BET and Langmuir surface area, while BB20 presented the lowest one. It indicates that the addition of WTP sludge to biomass not favored the surface porosity.

Mercury-injection capillary pressure

Internal porosity also has its importance, and we evaluated it with MICP. Because the sample CM presented the highest BET surface area, only BBM, BB20 and CANT were evaluated. Figure 6 shows internal porosity distribution as a function of its pore radius.

To an extent, BB20 presents a bit more porosity in a broad range of pore radius than BBM and CANT.

Figure 7 presents cumulative internal pore volume distribution as a function of its pore radius, suggesting that internal porosity of biomass was favored by addition of WTP sludge, most likely because of this material is highly soluble, and after washing, the pores were revealed.

Scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray detector (SEM–EDS)

The results for dry sludge (LDS) agree with those previously found for the same matrix, LDS₁, [22], which used EDX (energy-dispersive X-ray known as X-ray fluorescence). The slight difference in iron and aluminum content is because the coagulant used in WTP Fonte, ferric chloride, has eventually aluminum as an impurity of metal

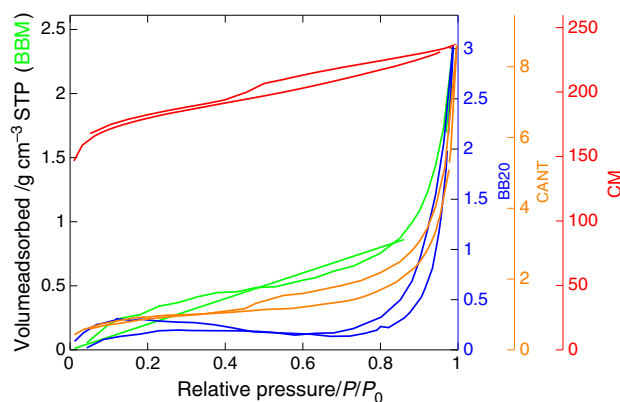


Fig. 5 Nitrogen adsorption–desorption isotherms of BBM, BB20, CM, and CANT

Table 1 Surface area parameters

Samples	BET surface area/m ² g ⁻¹	Langmuir surface area/m ² g ⁻¹
BBM	1.3366	1.7886
BB20	0.7942	1.8017
CANT	3.1581	3.7621
CM	558.6240	759.2617

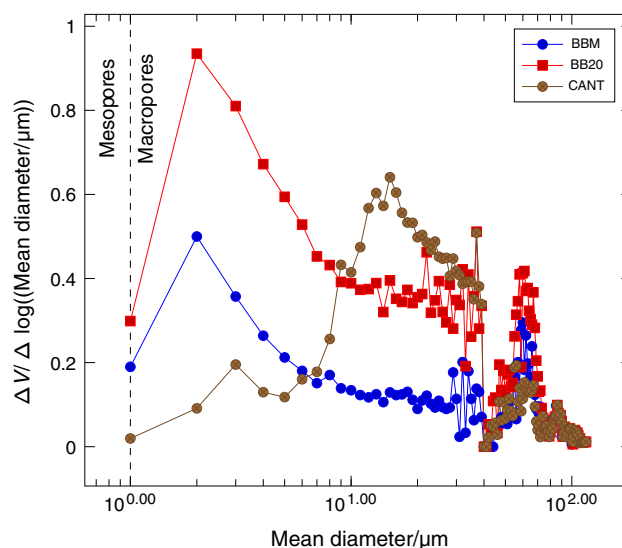


Fig. 6 MICP pore distribution of BBM, BB20, and CANT

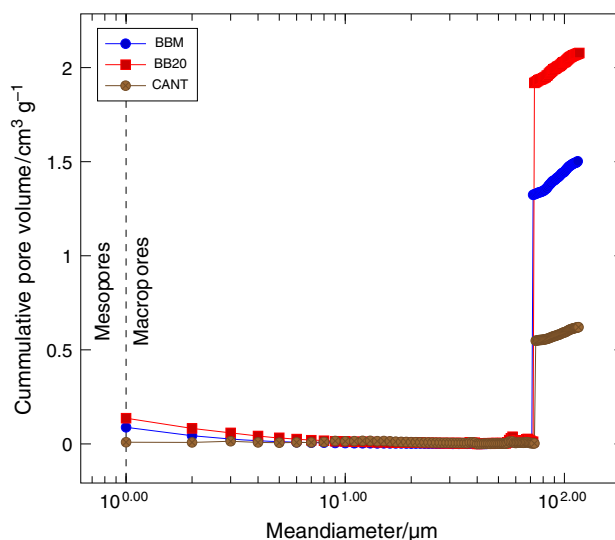


Fig. 7 MICP cumulative volume distribution BBM, BB20, and CANT

coagulants of iron and is also leached from the soil. The SEM image (Fig. 8) showed a structure with noticeable porosity for the BB20 sample.

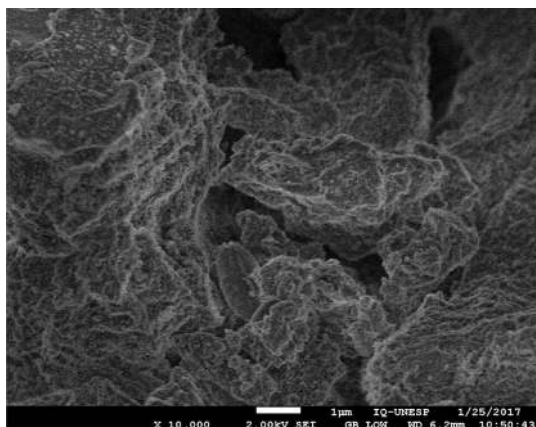


Fig. 8 BB20 SEM image with 10,000× magnification

The elements found in sludge from WTP are coagulant used as FeCl_3 or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and elements from clay and sand in suspension as kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, quartz SiO_2 , hematite FeO_3 , gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, ferric oxyhydroxide $\text{FeO}(\text{OH})$, muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ and organic matter such as algae, bacteria, viruses and organic particles in suspension [23].

Ultimate analysis

Ultimate analysis shows that significant amounts of C and O are retained after torrefaction for samples BBM and BB20. Higher O amount in LDS are due the presence of Fe, Ca and Si oxides, that are responsible for its high content as shown in Table 2. The results of the ultimate analysis are shown in Table 3.

The classification of the fuel quality consists of establishing the ratio between O/C and H/C. The calorific fuel value is directly related to these ratios. The lower these

Table 2 EDS metal composition for LDS, LDS¹, BBM and BB20

Elements	Samples			
	LDS	LDS ¹	BBM	BB20
C		4.4	0.97	
Fe	36	38.1		34.1
Cu		20.6		
Al	16.5	7.2	3.3	13.12
Si	15.0	7.9		6.15
S				4.15
P				3.45
O			37.85	
Ca		15.3		

LDS¹—adapted from Capana et al. [22]

Table 3 Ultimate analysis for LDS, BBM, and BB20

Elements	Samples		
	LDS	BB20	BBM
C	4.3	56.4	54.8
H	1.9	5.2	4.9
N	0.7	0.1	0.6
S	0.2	0.6	0.5
O	94.3	38	39.1
H/C	0.5	1.5	1.5
O/C	22.1	0.7	0.7

ratios, the higher the carbon content of the fuel, and therefore, the greater it is calorific fuel value [24].

Increasing the pyrolysis temperature of biomass occur liberation of CO , CO_2 , and H_2O with the increase in carbon content and decrease in oxygen and hydrogen content reduces the molar fractions of O/C and H/C.

The H/C fraction can be used to describe the degree of carbonization of the biomass, and the O/C fraction is bound to the hydrophilic nature due to the presence of polar groups, and at higher temperatures, the surface of the biochar is more aromatic and less hydrophilic.

The variation of temperature also affects the superficial area of biochar, because of the fact that higher pyrolysis temperatures promote the release of volatiles, increased surface area, and porosity [25, 26].

When compared to LDS, BBM, and BB20, LDS presents a lower amount of carbon, hydrogen, and sulfur, a high amount of oxygen and similar nitrogen. At the temperature used for torrefaction, the value of the H/C and O/C

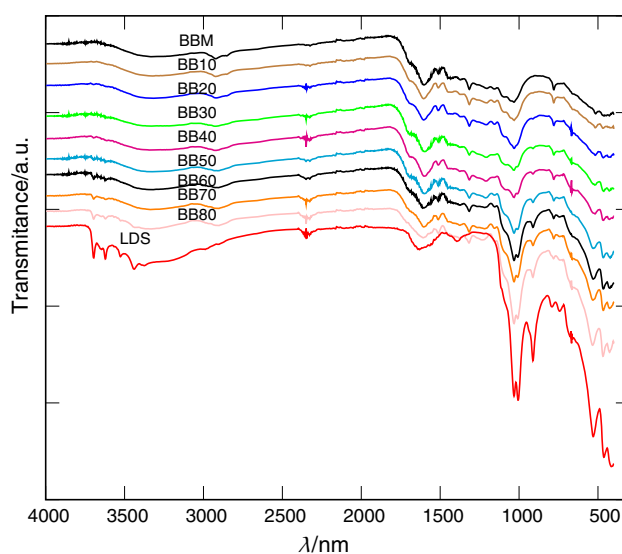


Fig. 9 Infrared spectra for biochar blends, biomass, and wet sludge

Table 4 Possible functional groups and substances present in the samples. *Source:* Capana et al. [22]

ν/cm^{-1}	Vibration	Groups or functional components likely	References
3670,3080	O–H and N–H	Water and amine, bridges of hydrogen in phenols and acid or alcohol	[27–30]
2848,1456 and 2900	C–H	Methylene aliphatic of humic acid or lignin	[27, 28]
1646	C=O	Amides and/or carboxilates	[28]
1425a	C–O	Carbonates	[27, 28]
1228	Si–O	Silica	[27]
875a	Fe–O	Iron oxide	[27]
707a	Ca–O	Calcium oxide a only for sludge WTS	[27]

fraction in BBM and BB20, was not significantly different, except O/C for LDS.

FTIR analysis

The FTIR spectra, (Fig. 9) allowed to identify possible compounds present in WTP sludge, BBM and their biochar blends. The results obtained are presented in Table 4. The absorption bands relative to the O–H stretchings can be attributed to the water of hydration and N–H, C–H, amine, and methyl present in the organic matter from plants, animals, and microorganisms (cellulose, lignin, and humic substance precursors). The possible oxides of Si, Fe, and Ca present are due to the fact that the WTP sludge was collected as a residue of drinking water treatment, bringing a large number of suspension particles (sand and clay) and due to the reagents used in the process of flocculation and purification (FeCl_3 and CaO).

The FTIR spectra of biochar blends of LDS show that not all LDS characteristic peaks are seen to appear in their biochar blends and point to no creation of new peaks, but only fading of some them when the carbon content is increased. This leads to assumption that the WTP sludge is physically linked into PS biomass and not chemically linked.

Conclusions

The addition of sludge to the biomass for the preparation of the biochar extends the amount of ash while favoring internal porosity and functional groups in the internal and external surface of biochar. Despite H/C and O/C ratios related to poor performance for use as solid fuel, it demonstrates the possible usage in adsorptive applications or even as a pre-filter material in the water treatment plant. Regarding porosity, it shows similar porous properties like anthracite char, a non-renewable material, being able to replace it. The BB20 biochar also allowed to suggest a

sustainable use of WTP sludge, which is often dewatered and being incorporated into the wastewater treatment sludge, drained, and sent to landfills.

Acknowledgements The authors thank the Department of Analytical Chemistry from São Paulo State University and the Autonomous Water and Sewers Department of Araraquara/SP for kindly providing the facilities to carry out the analyses presented in this study.

References

1. Pankaj K, Kanaujia YK, Sharma MO, Garg DT, Singh R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *J Anal Appl Pyrol.* 2014;105:55–74.
2. Nozela WC, Nozela CFV, Silva FR, Dias DS, Almeida S, Ribeiro CA, Crespi MS. Kinetic study of the energetic reuse from torrefied sewage sludge and urban pruning blends. *J Therm Anal Calorim.* 2018;134:1285–91.
3. Cheng G, Sun L, Jiao L, Peng L, Lei Z, Wang Y, Lin J. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalin Water Treat.* 2013;51((November 2014)):1–7.
4. Ng C, Marshall WE, Rao RM, Bansode RR, Losso JN. Activated carbon from pecan shell: process description and economic analysis. *Ind Crops Prod.* 2003;17(3):209–17.
5. Ahmedna M, Marshall WE, Rao RM. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. *Bioresource Technol.* 2000;71:103–12.
6. Ahmedna M, Marshall WE, Rao RM. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products : preparation, properties, and application in cane sugar refining. *Methods.* 2000;71(869):15–7.
7. Ahmedna M, Marshall WEE, Rao RM M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties1Louisiana agricultural experiment station manuscript 99-21-0066.1. *Bioresource Technol.* 2000;71:113–23.
8. IBÁ. Relatório 2017. Technical report, Indústria Brasileira de Árvores (2017)
9. Dhyani V, Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew Energy.* 2017;129:695–716.
10. Abraf. Anuário Estatístico-Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. Anuário Estatístico ABRAF, p. 146 (2013).

11. Scarlat N, François Dallemand J, Monforti-Ferrario F. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: policies and facts. *Environ Dev.* 2015;15:3–34.
12. Governo Federal Brasil. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. *Diário Of. da União*, p. 2 (2010).
13. Gwenzi W, Chaukura N, Noubactep C, Mukome FND. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *J Environ Manag.* 2017;197:732–49.
14. Gu L, Li B, Wen H, Zhang X, Wang L, Ye J. Co-hydrothermal treatment of fallen leaves with iron sludge to prepare magnetic iron product and solid fuel. *Bioresource Technol.* 2018;257:229–37.
15. Dias DS, Crespi MS, Torquato LDM, Kobelnik M, Ribeiro CA. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. *J Therm Anal Calorim.* 2017;131:705–12.
16. Torquato LDM, de Almeida S, de Oliveira JE, Crespi MS, Maintinguer SI. Thermal characterization of anaerobic sludges from wastewater treatments applied to biological generation of H₂. *J Therm Anal Calorim.* 2016;127(2):1–9.
17. Torquato LDM, Crnkovic PM, Ribeiro CA, Crespi MS. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. *J Therm Anal Calorim.* 2017;128(1):1–14.
18. Hoseinzadeh HR, Arami-Niya A, Wan Daud WMA, Sahu JN. Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. *J Anal Appl Pyrol.* 2013;104:176–84.
19. Gascó G, Paz-Ferreiro J, Méndez A. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. *J Anal Appl Pyrol.* 2009;86(1):66–73.
20. Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc.* 1951;73(1):373–80.
21. Anovitz LM, Cole DR. Characterization and analysis of porosity and pore structures. *Rev. Mineral. Geochem.* 2015;80(1):61–164.
22. Capana AS, Martins QV, Crespi MS, Ribeiro CA, Barud HS. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. *J Therm Anal Calorim.* 2009;97(2):601–4.
23. Silva MV. Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água. Doctoral thesis, Universidade de São Paulo; 2011.
24. Basu P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Burlington: Academic Press; 2010.
25. Chen B, Zhou D, Zhu I. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochar of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ Sci Technol.* 2008;42:5137–43.
26. Chun Y, Sheng G, Chiou CT, Xing B. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ Sci Technol.* 2004;38:4649–55.
27. Nakamoto K, Nakamoto K, et al. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley; 1977.
28. Smidt E, Meissl K. The applicability of Fourier transform infrared (ft-ir) spectroscopy in waste management. *Waste Manag.* 2007;27(2):268–76.
29. Canellas LP, de Araújo Santos G, Rumjanek VM, Moraes AA, Guridi F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesqui Agropecu Bras.* 2001;36(12):1529–38.
30. Treviño Cardona BI, Gómez de la Fuente I. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. *Ciencia Uanl.* 2002;5:2.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Capítulo de livro digital publicado - Determinação temperatura de torra por análise térmica



A GERAÇÃO DE NOVOS CONHECIMENTOS NA **QUÍMICA 2**

Eleonora Celli Carioca Arenare
(Organizadora)

DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE TORRA POR ANÁLISE TÉRMICA

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 05/05/2021

Francisco Raimundo da Silva

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Araraquara / SP
<http://lattes.cnpq.br/1118774970918126>

Weverton Campos Nozela

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Araraquara / SP
<http://lattes.cnpq.br/3119700350158137>

Diógenes dos Santos Dias

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Araraquara / SP
<http://lattes.cnpq.br/4838668224742057>

Clóvis Augusto Ribeiro

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Araraquara / SP
<http://lattes.cnpq.br/8498310891810082>

RESUMO: Biocarvões de resíduos de casca de amendoim foram obtidos utilizando-se torrefação com taxa de aquecimento de 10°C/min até temperatura final de 280°C e tempo de retenção de 30 min em restrição de oxigênio. Estes parâmetros de torra foram obtidos por determinação de estabilidade térmica por análise termogravimétrica TG/DTG aplicando-se

razão de aquecimento de 10°C/min e variação da temperatura final de 180°C a 300°C em atmosfera de nitrogênio de forma a obter maior rendimento de sólidos após a torra. Após seleção das temperaturas, foram obtidos biocarvões nas temperaturas finais de 260°C, 280°C e 300°C, e submetidos a teste de estabilidade em meio aquoso para verificação de sua integridade após 24h. O biocarvão obtido em 280°C, aprovado no teste de estabilidade, foi submetido a ensaios de remoção de cor e turbidez de água bruta e apresentou eficiência de remoção de cor (22,1%), turbidez (86,6%), e ferro (61,4%), desempenho similar ao carvão antracitoso.

PALAVRAS - CHAVE: torrefação, biomassa, análise termogravimétrica.

DETERMINATION OF ROAST TEMPERATURE BY THERMAL ANALYSIS

ABSTRACT: Biochars from peanut shell residues were obtained using torrefaction at a heating rate of 10°C/min to a final temperature of 280°C and a retention time of 30 min under oxygen restriction. These roasting parameters were obtained by thermal stability determination by TG/DTG thermogravimetric analysis by applying heating rate of 10°C/min and final temperature variation from 180 °C to 300° C in nitrogen atmosphere in order to obtain higher solids yield after roasting. After temperature selection, biochars were obtained at the final temperatures of 260 ° C, 280 ° C and 300 ° C, and subjected to aqueous stability testing to verify their integrity after 24h. The biochar obtained at 280°C, passed the stability test, was submitted to color removal and

raw water turbidity tests and presented color removal efficiency (22.1%), turbidity (86.6%), and iron (61.4%), performance like anthracite coal.

KEYWORDS: torrefaction, biomass, thermogravimetric analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Uma das medidas de manutenção da saúde pública é fornecer à população acesso à água tratada de forma eficaz e que garanta a satisfação de suas necessidades básicas como alimentação, profilaxia, asseio, limpeza dos ambientes (ANDRADE, SILVA e OLIVEIRA, 2014). Desta forma, para que tal ocorra, as estações de tratamento de água (ETAs) devem atender a uma série de requisitos como dimensões adequadas, impermeabilização de boa qualidade, canais de escoamento bem calculados, e o uso de insumos destinados ao contato primário com a água a ser tratada atendendo à normas de qualidade nacionais e quando cabível internacionais (BRASIL, 2017). De grande importância para o tratamento de água é a qualidade do carvão utilizado nos filtros, sendo este determinante para a eficiência do tratamento (KURODA, JÚNIOR, *et al.*, 2005).

O carvão comumente utilizado em plantas de tratamento de água é o carvão antracitoso, que é de origem mineral. Este possui alta resistência ao cisalhamento a que são submetidos nos leitos filtrantes, dureza e rigidez estrutural. Embora sua área de superfície e porosidade não sejam altas, seu custo é acessível e possui boa oferta de fornecedores. Alguns trabalhos têm apontado o potencial do uso de biocarvões de resíduos em plantas de tratamento de água potável (DIAS, 2007) e ou remoção de poluentes específicos, sendo uma alternativa economicamente viável para países em desenvolvimento, onde os investimentos nas instalações e na melhoria da qualidade são precários (GWENZI, 2017).

O uso de resíduos para preparo de biocarvões satisfaz as orientações de legislações, como o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (CIVIL, 2010), as quais encorajam e sistematizam o reúso, quando possível, de resíduos de forma sustentável e ambientalmente correta. Devido à falta de padronização e sistematização de seu uso (DIAS, 2007), o biocarvão de resíduos ainda não é uma realidade nas ETAs, porém alguns trabalhos apresentaram remoção de azul de metileno com biocarvão da blenda entre lodo de esgoto e serragem de pinus (CHENG, 2013), adsorção eficiente de fenol e azul de metileno por carvão de casca de café e ativado com ZnCl_2 (BRUM, 2008), adsorção de diclofenaco com biocarvão da casca da batata inglesa ativado com K_2CO_3 (BERNARDO, 2016) e muitos outros trabalhos indicam a viabilidade de se utilizar biocarvões de resíduos de biomassas agrícolas diretamente em ETAs.

O uso de biocarvões deve ser encorajado e investigado na produção de água potável e ter aferida sua influência na água final, tanto nos aspectos microbiológico, atenuação das concentrações de orgânicos, inorgânicos, organolépticos, subprodutos da desinfecção por cloro, pesticidas, herbicidas, hormônios e medicamentos, cujos metabólitos e o excedente

são eliminados via urinária (GWENZI, 2017).

Biocarvões de matrizes lignocelulósicas normalmente são desenvolvidos e testados utilizando um composto orgânico (GUILARDUCI, 2006), metais (AMIN, 2018), fármacos (BERNARDO, 2016) e corantes (TU, 2017).

A grande prioridade de um carvão no tratamento de água é a remoção de cor e turbidez remanescentes dos processos de coagulação, floculação e decantação em ETAs cujo manancial é superficial ou subterrâneo. Esses dois parâmetros são indicadores da presença de matéria orgânica na água superficial. Demais substâncias são também importantes, porém, não é produtivo eliminá-las totalmente no processo de tratamento principal, mas na fase de polimento, onde parcela significativa da matéria orgânica tenha sido removida e conseqüentemente, grande parcela das substâncias indesejáveis à água potável.

Deve-se frisar que uma planta de tratamento de água não é adequada para remoção de uma infinidade de substâncias. O propósito principal desta é tornar a água proveniente de manancial superficial ou subterrânea potável, respeitando determinado nível de contaminantes presentes (BRASIL, 2017) e que não são complementemente removidos. Sendo assim, os biocarvões produzidos neste trabalho foram avaliados quanto à sua adequação para remoção de cor, turbidez e ferro de água bruta (água não tratada).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A biomassa empregada no estudo foi o resíduo de casca de amendoim, e o processo de desenvolvimento dos biocarvões consistiu em submeter a amostra de resíduo ao processo de pirólise lenta e baixa temperatura, torrefação, o qual forneceu altos rendimentos em sólidos, em um forno programável EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG Equipment and Controls Inc, em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas de residência (180 a 300°C) e tempos de residência de 30 min.

2.1 Materiais

2.1.1 Biomassa de casca de amendoim

2.1.2 Molde macho fêmea em aço com parafuso

2.1.3 Forno programável EDGCOM

2.1.4 Analisador SDT 2960 TA Instruments

2.1.5 Amostra de água bruta de manancial superficial

2.1.6 Turbidímetro DLT-WV Dellab

2.1.7 Colorímetro DM-Cor Digimed

2.1.8 Espectrofotômetro DR-2000 HACH

2.2 Metodologia

2.2.1 *Coleta da biomassa de casca de amendoim*

Foram coletadas amostras de casca de amendoim da fazenda Santa Terezinha em Pradópolis/SP. As amostras foram secas em estufa a 100 °C por 24h, trituradas em moedor de facas rural.

2.2.2 *Beneficiamento da biomassa de amendoim.*

Após tritura, a casca de amendoim foi peneirada em uma Peneira de Teste de Laboratório A Bronzinox, abertura 2.00mm. Após esta etapa, estes resíduos (BMA) foram reservados para a formação de biocarvões e determinação termogravimétrica da temperatura de torra.

Foram confeccionados péletes de 50 mg em um molde macho-fêmea (Fig. 1) com diâmetro interno de 65 mm e prensados em prensa hidráulica (Fig. 2) com pressão de 1t, os quais foram usados para determinar a temperatura de torra dos péletes de casca de amendoim. O uso de péletes em determinação termogravimétrica fornece melhor resolução dos sinais analíticos.

2.2.3 *Estabilidade térmica.*

Foram avaliados por TG/DTG previamente antes dos procedimentos de torra, as melhores condições de rendimento de conteúdo carbonáceo através do estudo de estabilidade térmica das biomassas ^[13]. Para a determinação da temperatura final de torrefação por termogravimetria foi necessário planejar um procedimento variando a temperatura final e estabelecer tempos de retenção de forma a se obter um regime de torrefação da casca de amendoim de forma que o rendimento de sólidos seja maximizado. Os péletes obtidos em 2.2.2 foram levados à determinação de estabilidade térmica segundo procedimento 2.2.3 com rampas de aquecimento de 10° C/min até 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260°C, 280°C e 300°C.



Fig. 1. Molde de aço macho-fêmea.



Fig. 2. Prensa hidráulica

2.2.4 Formação dos biocarvões

Béqueres de 150mL foram preenchidos totalmente com cerca de 80 g de casca de amendoim, selados com papel alumínio e levados ao forno programável em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas finais de 260, 280 e 300°C e tempo de retenção de 30 min.

2.2.5 Estabilidade em meio aquoso.

Para melhor seleção do biocarvão baseado na temperatura final de torra, foi necessário verificar sua estabilidade em meio aquoso (DIAS, 2018).

Desta forma três péletes de massa 500mg de cada um dos biocarvões de torrefação à 260°C, 280°C e 300°C foram obtidos utilizando-se 4,0 t de pressão com moldes de aço macho e fêmea e postos em erlenmeyers com 100 mL de água deionizada por dois meses, com eventual agitação para verificar integridade.

2.2.6 Avaliação dos biocarvões.

A avaliação dos biocarvões foi efetuada de forma a obter a capacidade de remoção máxima de cor, turbidez e ferro no laboratório de análises pertencente ao tratamento de água do Departamento Autônomo de Água e Esgotos, em Araraquara/SP.

As análises de cor (ASSOCIATION, 2012) foram realizadas em um colorímetro Digimed DM-Cor, calibrado com padrões 0 mg, 10 mg, 50 mg, 100 mg e 500 mgPt-Co.L⁻¹ da Specsol.

As análises de turbidez (ASSOCIATION, 2012) foram realizadas em um turbidímetro Dellab DLT-WV, calibrado com padrões 0,1 NTU, 10 NTU, 100 NTU e 800 NTU da HACH.

As análises de ferro (ASSOCIATION, 2012) foram realizadas em um espectrofotômetro HACH DR-2000, utilizando método interno pelo princípio da ortofenantrolina.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estabilidade térmica

Após o teste de estabilidade térmica foi encontrado que as temperaturas de 260°C, 280°C e 300°C fornecem os melhores rendimentos de sólidos (Fig.3 e Fig. 4). Ao final das determinações termogravimétricas, foi possível observar, verificado o resíduo restante, que a torra ou queima de BMA começa a ocorrer a 240°C. No entanto, nesta temperatura, não houve suficiente formação de biocarvão. A partir de 260°C, foi observado formação de biocarvão em BMA.

3.2 Torrefação

Com base nestas determinações, foi possível prever quais regimes de temperatura foram os mais adequados para proceder a torrefação da biomassa de casca de amendoim segundo procedimento. Foram testadas as temperaturas finais de 260°C, 280°C e 300°C, com taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ e tempo de retenção de 30 min na formação dos carvões em forno.

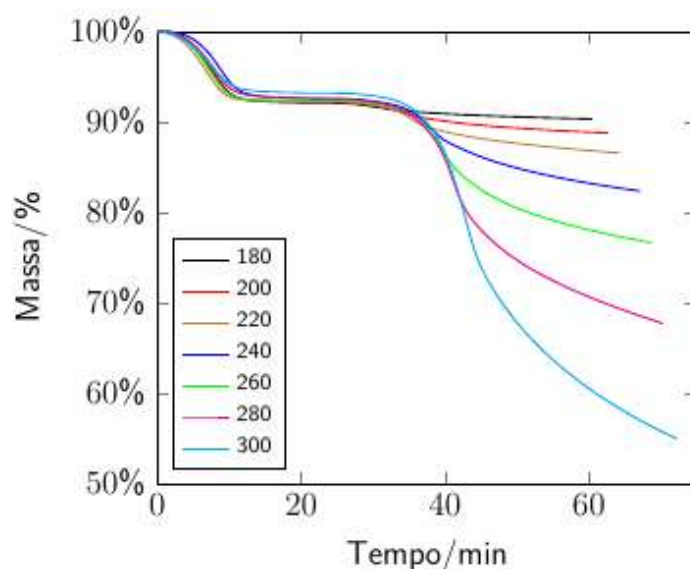


Fig. 3. Estabilidade térmica por TG.

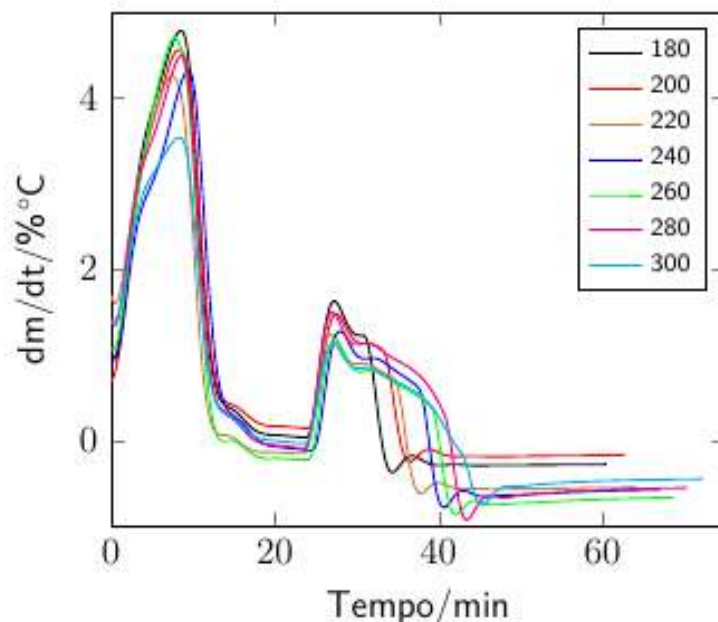


Fig. 4. Estabilidade térmica por DTG.

A torrefação a 10°Cmin⁻¹ até 280°C e retenção de 30 min produziu um biocarvão com melhor aspecto em relação a torrefação a 10°Cmin⁻¹ até 260°C e retenção de 30 min.

Em aspecto, os biocarvões produzidos com temperatura final de 280°C e 300°C apresentaram aparência de torra completa, enquanto o que foi produzido a 260°C apresentou um aspecto de torra incompleta.

3.3 Estabilidade em água.

Os péletes de biocarvão obtidos a 280°C e 300°C afundaram imediatamente. Os péletes de biocarvão obtido a 260°C afundaram após 15 min. Os péletes de biocarvão obtido a 300°C apresentaram-se quebradiços após duas horas, levando a concluir que a torrefação nesta temperatura deteriora estruturas importantes da casca do amendoim, as quais favorecem a integridade do pélete em meio aquoso.



Fig. 5. Estabilidade em meio aquoso dos péletes de torrefação a 260°C, 280°C e 300°C.

Após dois dias verificou-se que os péletes de biocarvão obtidos a 260°C e 300°C apresentaram aspecto de quebradiços, e o pélete 260°C liberou substância âmbar na água (Fig. 5). Os outros dois apresentaram-se límpidos. Após um mês, os péletes de biocarvão obtido a 280°C apresentaram-se íntegros e a água límpida, demonstrando-se promissores para as próximas etapas.

A peletização do biocarvão de casca de amendoim se mostrou viável apenas depois da torrefação. Devido à sua heterogeneidade, decidiu-se que esta poderia ser melhorada peneirando a casca já triturada antes da torrefação, então foram usadas peneiras com granulometria de 1,0 mm e 2,0 mm para peneiragem da casca a ser torrada e o material se dividiu exatamente em massas iguais para as duas aberturas de 1,0 mm e 2,0 mm. Procedeu-se a torrefação com temperatura final de 280°C desses materiais e o que se observou foram dois biocarvões distintos, mas com aspecto bem homogêneo. Estes foram denominados BBMA1 (1,0 mm) e BBMA2 (2,0 mm).

3.4 Avaliação dos biocarvões.

Pesou-se 1,0 g dos biocarvões BBMA1, BBMA2 e CAT (carvão antracitoso) em triplicata em erlenmeyers de 125 mL, foram postos em agitação constante em cerca de 50 mL água bruta de manancial superficial com cor ($96,3 \pm 1,3 \text{ mg}_{\text{PtCo}}/\text{L}$), turbidez ($39,15 \pm 0,81 \text{ uT}$) e ferro ($2,30 \pm 0,08 \text{ mg/L}$). Após 24h, foram determinados cor, turbidez e ferro dissolvido para obter a taxa de remoção máxima destes parâmetros. Os resultados estão sumarizados na Fig. 6.

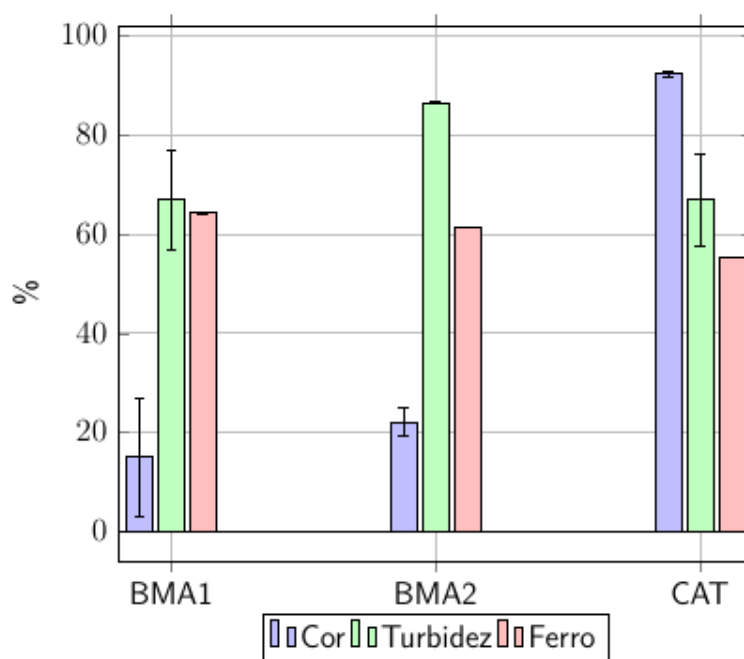


Fig. 6. Eficiência de remoção de cor, turbidez e ferro.

Destes resultados, foi possível verificar que embora a remoção de cor para o carvão CAT tenha sido superior, o desempenho dos carvões BBMA1 e BBMA2 apresentaram-se comparáveis a CAT para os parâmetros turbidez e ferro, o que indica que com as devidas otimizações, é possível substituir o carvão antracitoso por carvões de resíduos lignocelulósicos.

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível verificar que a análise térmica é muito útil para selecionar parâmetros para o tratamento térmico da biomassa. Após seleção de determinadas faixas de temperatura de torra, a estabilidade em meio aquoso verifica adequação dos biocarvões gerados.

Os biocarvões BBMA1 e BBMA2 apresentaram desempenho de remoção de turbidez e ferro comparáveis ao carvão antracitoso, usado em ETAS, sugerindo sua possível substituição.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, pelas instalações e ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara, pelo fornecimento das amostras de água e equipamentos analíticos.

REFERÊNCIAS

- AMIN, M. T. . A. A. A. . S. M. Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 43, 2018. 5711-5722.
- ANDRADE, C. F.; SILVA, C. M.; OLIVEIRA, F. C. **Gestão Ambiental Em Saneamento: Uma Revisão Das Alternativas Para Tratamento E Disposição Do Lodo De Eta E Seus Impactos Na Qualidade Das Águas**. V Congresso Brasileiro. Belo Horizonte/MG: [s.n.]. 2014. p. 1-11.
- ASSOCIATION, A. P. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1496 p.
- BERNARDO, M. . R. S. . L. N. . M. I. . L. F. . B. M. K. S. . & F. I. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. **International journal of environmental science and technology**, 13, 2016. 1989-2000.
- BRASIL. **Portaria de Consolidação N5**. Brasília: Diário Oficial, 2017.
- BRUM, S. S. . B. M. L. . S. V. L. D. . G. M. . G. M. C. . & O. L. C. A. D. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, 31, 2008. 1048-1052.
- CHENG, G. . S. L. . J. L. . P. L. X. . L. Z. H. . W. Y. X. . & L. J. Adsorption of methylene blue by residue biochar from coprolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. **Desalination and Water Treatment**, 51, 2013. 7081-7087.
- CIVIL, C. **LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010**. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- DIAS, D. S. . C. M. S. . T. L. D. . K. M. . & R. C. A. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 131, 2018. 705-712.
- DIAS, J. M. . A.-F. M. C. . A. M. F. . R.-U. J. . & S.-P. M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, 85, n. 4, 2007. 833-846.
- GUILARDUCI, V. V. D. S. . M. J. P. D. . M. P. B. . & G. H. D. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, 29, 2006. 1226-1232.
- GWENZI, W. . C. N. . N. C. . & M. F. N. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of environmental management**, 2017. 732-749.

KURODA, E. K. et al. **Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Carlos: [s.n.]. 2005. p. 1-10.

TU, Y. . P. Z. . X. P. . L. H. . W. X. . Y. L. . & H. J. Characterization and application of magnetic biochars from corn stalk by pyrolysis and hydrothermal treatment. **Bioresources**, 12, 2017. 1077-1089.