



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA- CAMPUS I
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA
(PGQA)

IGOR ANTUNES SILVA BARBOSA

BIOCARVÃO GERADO ATRAVÉS DA PIRÓLISE LENTA DO QUIABO
(*ABELMOSCHUS ESCULENTUS (L.) MOENCH*): CARACTERIZAÇÃO
E DESEMPENHO CATALÍTICO NA REDUÇÃO DO CRISTAL DE
VIOLETA.

PROF. Dr. CESÁRIO FRANCISCO DAS VIRGENS

Orientador

Salvador

Março-2020

IGOR ANTUNES SILVA BARBOSA

**BIOCARVÃO GERADO ATRAVÉS DA PIRÓLISE LENTA DO QUIABO
(*ABELMOSCHUS ESCULENTUS (L.) MOENCH*): CARACTERIZAÇÃO
E DESEMPENHO CATALÍTICO NA REDUÇÃO DO CRISTAL DE
VIOLETA.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós- Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens.

Salvador

Março-2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Sistema de Bibliotecas da UNEB
Dados fornecidos pelo autor

B238b

Barbosa, Igor Antunes Silva

BIOCARVÃO GERADO ATRAVÉS DA PIRÓLISE LENTA DO QUIABO (*ABELMOSCHUS ESCULENTUS* (L.) MOENCH): CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO CATALÍTICO NA REDUÇÃO DO CRISTAL DE VIOLETA. / Igor Antunes Silva Barbosa, Cesário Francisco das Virgens.-- Salvador, 2020.

83 fls : il.

Orientador(a): Cesário Francisco das Virgens.
Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Câmpus I. 2020.

1.Biomassa. 2.Pirólise. 3.Quiabo.

CDD: 013

IGOR ANTUNES SILVA BARBOSA

**BIOCARVÃO GERADO ATRAVÉS DA PIRÓLISE LENTA DO QUIABO
(*ABELMOSCHUS ESCULENTUS (L.) MOENCH*): CARACTERIZAÇÃO
E DESEMPENHO CATALÍTICO NA REDUÇÃO DO CRISTAL DE
VIOLETA.**

**Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em
Química Aplicada, ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade
do Estado da Bahia.**

Aprovado em ____/____/_____.

Banca Examinadora

Orientador Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Dr. Andre Rosa Martins - IFBA

Dr. Carlos Daniel Silva da Silva - IFBA (PGQA)

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir concluir mais uma etapa na minha formação.

Aos meus familiares, por toda base desde os primeiros passos até o presente momento.

Ao meu orientador, Cesário Francisco das Virgens, por todo conhecimento compartilhado, disposição e dedicação em ajudar e paciência durante o processo.

Ao grupo de pesquisa e demais colegas de laboratório por tornar o trabalho mais prazeroso e agradável, em especial a: João Daniel, Dimas, Jéssica Ramos, Jéssica Vasconcelos, Fabiana, Juraci e Dona Antônia.

Aos professores do PGQA por todo conhecimento compartilhado e disponibilidade em ajudar.

Aos professores Doutores André Rosa Martins e Carlos Daniel Silva da Silva pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições no trabalho.

Aos meus queridos amigos, em especial: Bernardo Pita, Daniel Levi e Jamile Caldas pelos momentos de descontração e desabafo.

A Raquel Lamartines por todo amor, companheirismo e principalmente paciência, sempre me estimulando a persistir e seguir em frente.

A capes, pela bolsa concedida.

RESUMO

O termo biomassa pode ser definido como toda matéria orgânica que é gerada através de um processo biológico (induzido ou espontâneo), além de ser o único recurso carbonáceo renovável com potencial para produzir energia na forma de calor, eletricidade, combustíveis, produtos químicos, dentre outras aplicações. Nesse contexto, empregando a pirólise lenta, os resíduos provenientes do quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), alimento bastante utilizado na culinária baiana em pratos como caruru e quiabada foi empregado visando o reaproveitamento dos resíduos gerados por este fruto que só é utilizado antes da maturação, pois quando maduro fica excessivamente fibroso e inadequado para alimentação. Técnicas convencionais do estado sólido como: Análise Termogravimétrica e a sua Derivada (TG/DTG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-KBr), Difração de Raios-X (DRX) e Teor de Cinzas foram usadas com vistas ao estudo da geração desse carvão, onde as variáveis: temperatura, tempo e granulometria foram otimizadas. Os biocarvões gerados a 400 e 700°C, granulometria de 30 mesh e no tempo de pirólise de 1 hora, obtiveram rendimento de 48 e 37%, respectivamente, e foram caracterizados por FTIR, TG/DTG e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), revelando que há uma influência da temperatura de pirólise na estrutura do carvão gerado, bem como do comportamento dos biocomponentes majoritários presentes (hemicelulose, celulose, lignina e pectina). O carvão selecionado com o melhor rendimento foi submetido a um tratamento químico com solução de cloreto de zinco 20% (m/v) e calcinado a 600°C numa taxa de aquecimento (β) de 10°C min⁻¹ visando investigar a influência do tratamento antes e pós calcinação na estrutura do carvão. Como forma de elucidar o processo da formação do carvão em relação aos biocomponentes majoritários presentes foi realizado o TG/DTG em quatro taxas de aquecimento 5/10/15/20°C min⁻¹ onde os resultados de DTG foram deconvoluídos utilizando a função de Fraser- Suzuki. O estudo cinético de decomposição dos principais componentes foi realizado empregando o método isoconversional de Friedman, obtendo os seguintes resultados: 37,38 (pectina); 87,75 (hemicelulose); 109,45 (celulose); e 86,66 kJ mol⁻¹ (lignina) revelando que dentre os biocomponentes a celulose apresenta maior energia de ativação. Na busca de uma aplicação desse carvão gerado foi avaliado o seu desempenho enquanto catalisador na reação de descoloração do corante cristal de violeta pelo agente redutor NaBH₄ variando-se o tempo de contato durante a impregnação e a proporção massa:massa de (biocarvão):(ZnCl₂). Os resultados obtidos indicaram que a amostra impregnada com maior teor de cloreto de zinco e com maior tempo de contato, foram as mais eficientes no processo catalítico.

Palavras-chave: *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench; pirólise lenta; Fraser – Suzuki; estudo cinético; descoloração de corantes.

ABSTRACT

The term biomass can be defined as all organic matter that is generated through a biological process (induced or spontaneous), in addition to being the only renewable carbonaceous resource with the potential to produce energy in the form of heat, electricity, fuels, chemicals, among others. other applications. In this context, using slow pyrolysis, the residues from the okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), a food widely used in Bahia cuisine in dishes such as caruru and quiabada was used aiming at the reuse of the residues generated by this fruit that is only used before maturation, because when ripe it is excessively fibrous and unsuitable for food. Conventional solid state techniques such as: thermogravimetric analysis and its derivative (TG/DTG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-KBr), X-Ray Diffraction (XRD) and ash content were used for the study generation of this coal, where the variables: temperature, time and granulometry were optimized. The biocarbons generated at 400 and 700°C, granulometry of 30 mesh and in the pyrolysis time of 1 hour, obtained a yield of 48 and 37%, respectively, and were characterized by FTIR, TG/DTG and Scanning Electron Microscopy (SEM), revealing that there is an influence of the pyrolysis temperature on the structure of the generated coal, as well as the behavior of the major biocomponents present (hemicellulose, cellulose, lignin and pectin). The selected charcoal with the best yield was subjected to chemical treatment with a 20% zinc chloride solution (m/v) and calcined at 600°C at a heating rate (β) of 10°C min⁻¹ in order to investigate the influence of the treatment before and after calcination on the charcoal structure. As a way of elucidating the process of coal formation in relation to the major biocomponents present, TG/DTG was performed at four heating rates 5/10/15/20°C min⁻¹ where DTG results were deconvolved using the Fraser-Suzuki function. The kinetic study of decomposition of the main components was performed using Friedman's isoconversional method, obtaining the following results: 37,38 (pectin); 87,75 (hemicellulose); 109,45 (cellulose); and 86,66 kJ mol⁻¹ (lignin) revealing that among the biocomponents, cellulose has higher activation energy. In the search for an application of this generated charcoal, its performance was evaluated as a catalyst in the reaction of discoloration of the violet crystal dye by the reducing agent NaBH₄, varying the contact time during impregnation and the mass:mass ratio of catalyst (biochar):(ZnCl₂). The results obtained indicated that the sample impregnated with the highest zinc chloride content and with the longest contact time, were the most efficient in the catalytic process.

Keywords: *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench; slow pyrolysis; Fraser - Suzuki; kinetic study; discoloration of dyes.

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Quiabeiro..... | 18 |
| Figura 2: Processo de escolha do quiabo. | 19 |
| Figura 3: Representação da organização estrutural de materiais lignocelulósicos. ... | 21 |
| Figura 4: Representação da estrutura molecular da celulose. | 22 |
| Figura 5: Monômeros estruturais da hemicelulose..... | 22 |
| Figura 6: Estrutura molecular da lignina..... | 23 |
| Figura 7: Estrutura da pectina | 24 |
| Figura 8: Rotas envolvidas no mecanismo de decomposição primária de conversão dos constituintes de biomassas..... | 25 |
| Figura 9: Representação de aplicação feitas por Fraser-Suzuki em 1996 através da deconvolução, utilizando a função proposta..... | 29 |
| Figura 10: Influência dos parâmetros de Fraser-Suzuki (h, p,w, s) na formação das curvas deconvoluídas..... | 30 |
| Figura 11: Planta de pirólise utilizada nas corridas experimentais..... | 34 |
| Figura 12: Sistema utilizado na impregnação do carvão..... | 36 |
| Figura 13: Termograma da amostra Qn nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C min ⁻¹ | 41 |
| Figura 14: Deconvolução de Fraser suzuki para a pectina, hemicelulose, celulose e lignina nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C min ⁻¹ | 43 |
| Figura 15: Espectro de FTIR da amostra Qn..... | 45 |
| Figura 16: Difratoograma da amostra Qn..... | 46 |
| Figura 17: Ficha cristalográfica do banco de dados do equipamento para a celulose I. | 46 |
| Figura 18: Energia de ativação (Ea) e ln (A) em função da fração de conversão (α) para cada biocomponente da amostra Qn. | 47 |
| Figura 19: Resultados de FTIR das amostras C400 e C700..... | 52 |
| Figura 20: Micrografias da amostra C400. | 53 |
| Figura 21: Micrografias da amostra C700. | 54 |
| Figura 22: Termograma das amostras C400 e C700 | 54 |
| Figura 23: Micrografias da amostra CZ20 sem calcinação (a) e calcinada (b)..... | 57 |
| Figura 24: Gráfico que relaciona o percentual de degradação com o tempo, em função da variação de volume de NaBH ₄ | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 25: Gráfico que relaciona os percentuais de degradação com o tempo, das reações catalisadas frente a reação não catalisada..... | 59 |
| Figura 26: Gráfico que relaciona o percentual de degradação com o tempo na presença dos catalisadores da amostra CZ1B..... | 60 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: relação de reagentes utilizados..... | 33 |
| Tabela 2: Condições utilizadas nas corridas experimentais de pirólise lenta da amostra Qn..... | 35 |
| Tabela 3: Códigos de amostras tratadas com cloreto de zinco..... | 37 |
| Tabela 4: Intervalos de temperatura de decomposição da biomassa no TG\DTG realizado com valor de $\beta = 5/10/15/20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a fase pseudo-estacionaria (FPC)..... | 42 |
| Tabela 5: Resultados de teor de cinzas da amostra Qn..... | 44 |
| Tabela 6: Energia de ativação média de cada componente, obtidas a partir do método de Friedman..... | 50 |
| Tabela 7: Intervalos de perda de massa da amostra C400..... | 55 |
| Tabela 8: Relação entre as concentrações de borohidreto de sódio e cristal de violeta nos testes não catalisados..... | 58 |
| Tabela 9: Dados comparativos do desempenho da reação não catalisada e das reações catalisadas com relação ao tempo e percentual de descoloração do corante..... | 59 |
| Tabela 10: Relação entre percentuais e tempos de degradação ao variar o volume de borohidreto, na presença do catalisador CZ1B..... | 62 |

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

| | |
|----------------------|---|
| A | Fator de frequência [s ⁻¹] |
| β | Taxa de aquecimento [°C min ⁻¹] |
| C400 | Carvão pirolisado a 400°C |
| C700 | Carvão pirolisado a 700°C |
| CZ1A | Carvão tratado com 1 grama de cloreto de zinco por 5 minutos |
| CZ1B | Carvão tratado com 1 grama de cloreto de zinco por 10 minutos |
| CZ5A | Carvão tratado com 0,5 grama de cloreto de zinco por 5 minutos |
| CZ5B | Carvão tratado com 0,5 grama de cloreto de zinco por 10 minutos |
| DTG | Derivada da curva termogravimétrica |
| DRX | Difração de raios X |
| E_a | Energia de ativação [KJ mol ⁻¹] |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier |
| k | Velocidade específica da reação |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| Qn | Biomassa do quiabo maduro natural |
| T | Temperatura [k] |
| t | Tempo |
| TG | Análise termogravimétrica |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1) INTRODUÇÃO | 15 |
| 2) OBJETIVOS | 17 |
| 2.1) Objetivo Geral | 17 |
| 2.2) Objetivos Específicos | 17 |
| 3) FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 3.1) A Espécie <i>Abelmoschus Esculentus</i> (L.) Moench - quiabo | 18 |
| 3.2) Breve Histórico sobre Biomassa e as tecnologias de conversão | 20 |
| 3.2.1) Componentes principais de biomassas lignocelulósicas | 21 |
| 3.2.1.1 A Celulose | 21 |
| 3.2.1.2 A Hemicelulose | 22 |
| 3.2.1.3 A Lignina | 23 |
| 3.2.1.4 A Pectina | 24 |
| 3.3) A rota de Pirólise | 25 |
| 3.3.1) O sub-produto Biocarvão | 26 |
| 3.4) Degradação rápida de corantes utilizando borohidreto de sódio | 28 |
| 3.5) Função de Fraser-Suzuki | 29 |
| 3.6) Estudo cinético - método isoconversional de Friedman | 31 |
| 4) Parte Experimental | 33 |
| 4.1) Reagentes empregados | 33 |
| 4.2) Coleta e tratamento da biomassa | 33 |
| 4.3) Condições Experimentais para a corrida de pirólise lenta | 33 |
| 4.4) Otimização das variáveis do processo | 35 |
| 4.5) Tratamento do carvão com cloreto de zinco | 36 |
| 4.6) Caracterização dos sólidos | 37 |
| 4.6.1) Análise térmica | 37 |
| 4.6.2) Difração de Raios-X | 37 |
| 4.6.3) Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 38 |
| 4.6.4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 38 |
| 4.6.5) Determinação do teor de cinzas da amostra Qn | 38 |
| 4.7) Calcinação do carvão dopado | 39 |

| | |
|---|----|
| 4.8) Testes catalíticos de descoloração rápida do corante | 39 |
| 4.9) Estudo cinético de decomposição da Biomassa | 39 |
| 5) Resultados e discussão | 40 |
| 5.1) Parte 1: Caracterização da biomassa | 41 |
| 5.1.1) Análise térmica | 41 |
| 5.1.1.1) Análise Termogravimétrica - TG/DTG | 41 |
| 5.1.1.2) Deconvolução de Fraser – Suzuki..... | 42 |
| 5.1.2) Teor de cinzas | 44 |
| 5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ... | 45 |
| 5.1.4) Difração de Raios-X DRX..... | 46 |
| 5.2) Parte 2: Estudo cinético | 47 |
| 5.2.1) Estudo cinético – Método isoconversional de Friedman..... | 47 |
| 5.3) Parte 3: Ensaio na unidade de Pirólise e o Tratamento do carvão com cloreto de zinco..... | 51 |
| 5.3.1) Pirólise | 51 |
| 5.3.2) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras C400 e C700 | 52 |
| 5.3.3) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 53 |
| 5.3.4) TG/DTG das amostras C400 e C700..... | 54 |
| 5.3.5) Tratamento químico da amostra C400 com cloreto de zinco..... | 56 |
| 5.4) PARTE 4: Testes de degradação rápida | 58 |
| 6) Conclusão | 63 |
| 7) Perspectivas | 64 |
| 8) Referências | 65 |
| 9) Apêndice | 72 |

1) INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis, baratas e limpas de energia tem se intensificado com o passar do tempo, no intuito de minimizar a dependência que o mundo atual possui frente ao petróleo e seus derivados (BRIDGWATER, 2012). Com relação às fontes naturais de energia, a exemplo da eólica e solar, biomassas mostram-se potencialmente mais eficientes, principalmente devido à sua alta capacidade de armazenamento de energia e disponibilidade (Liu, et al, 2018). Atrelado a isso, no Brasil existe a lei 12.305 (BRASIL, 2010), conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que foi sancionada no ano de 2010 e é conhecida como a lei dos 3R's, os quais significam Redução, Reutilização e Reciclagem desses resíduos sólidos produzidos no país. Nesta perspectiva da Lei, esse trabalho fez uso do fruto da espécie *Abelmoschus Esculentus (L) moench*, conhecido como quiabo, após a maturação, uma vez que não é adequado para o consumo por se tornar bastante fibroso gerando assim uma quantidade excessiva para descarte. O quiabo é um material lignocelulósico formado majoritariamente pelos biopolímeros celulose, hemicelulose, lignina e pectina, e esses materiais podem ser empregados na geração de novos materiais de maior valor agregado comercial. A pirólise se destaca como uma das rotas de transformação de matérias primas lignocelulósicas em produtos de maior valor agregado, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos (FRANÇOIS e BLIN, 2014). A rota térmica da pirólise se destaca, por permitir a produção de grande quantidade de produtos de interesse da indústria química, além de permitir também alta recuperação de energia e produz poucos poluentes em relação às demais rotas alternativas (BRIDGWATER, 2012).

Nesse contexto, este trabalho propõe, utilizando-se como vetor de conversão a pirólise, o estudo da geração de um sub-produto - o carvão - obtido através da pirólise lenta, em leito fixo, pirolisado em atmosfera de $N_2(g)$, nas temperaturas de 400°C (C400) e 700°C (C700). Para observar essas rotas de síntese foi realizado o acompanhamento desses componentes majoritários empregando a técnica de análise termogravimétrica e da sua derivada (TG/DTG) através do método isonversional de Friedman e da deconvolução do DTG a partir da função de Fraser-Suzuki. Foi proposto ainda verificar uma aplicação direta desse carvão e para tanto estudamos a influência do tratamento químico com cloreto de zinco na estrutura do

carvão no intuito de empregar esse sólido formado enquanto catalisador na reação de descoloração do corante violeta de metila (cristal de violeta) pelo borohidreto de sódio. Todos os resultados encontrados permitiram inferir que a conversão do carvão empregando a pirólise lenta é uma rota favorável para minimizar os impactos ambientais gerados pela formação de resíduos sólidos e o tratamento químico agiu como dopante para a descoloração rápida do corante modelo indicando que esse carvão pode ser empregado como catalisador na reação de redução de corantes têxteis pelo borohidreto de sódio, atuando como retransmissor de elétrons no meio reacional.

2) OBJETIVOS

2.1) Objetivo Geral

- Estudar a geração de carvão a partir da pirólise lenta da biomassa *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench para aplicação como catalisador.

2.2) Objetivos Específicos

- Determinar as melhores condições de pirólise, visando um melhor rendimento de sólido (biocarvão);
- Estudar a influência da temperatura na estrutura do carvão gerado;
- Determinar a energia de ativação dos principais componentes da biomassa em estudo, através do método isoconversional de Friedman;
- Avaliar a influência do tratamento químico com cloreto de zinco 20% (m/v) na estrutura do carvão;
- Determinar o Teor de Cinzas da biomassa natural;
- Analisar o perfil de decomposição térmica das amostras obtidas pelas análises termogravimétricas;
- Investigar através da análise térmica a influência do processo de termoconversão dos biocomponentes majoritários da biomassa na composição do carvão, em consonância com a análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/KBr).
- Comparar a morfologia das amostras através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Aplicar o carvão tratado como catalisador na reação de descoloração do corante cristal de violeta pelo borohidreto de sódio.

3) FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1) A Espécie *Abelmoschus Esculentus (L.) Moench* - quiabo

O quiabeiro possui origem Africana, é um arbusto de até 3 m de altura, possui folhas grandes, lobadas e pilosas, as suas flores possuem coloração branco-amareladas com centro escuro (Figura 1). É amplamente cultivado nas regiões tropicais e subtropicais de vários países, incluindo Índia, Bangladesh, Paquistão, Japão, Malásia e Brasil. No Brasil, são encontradas condições excelentes para o seu cultivo, principalmente no que diz respeito ao clima, sendo popularmente cultivado nas regiões Nordeste e Sudeste. São Paulo destaca-se como o maior produtor de quiabo do país e associados com outros estados, a produção brasileira de quiabo chega a 40 toneladas por hectare.

A planta apresenta algumas características desejáveis como ciclo rápido, custo de produção economicamente viável, resistência a pragas e alto valor alimentício e nutritivo (da Mota, et al, 2000).

Figura 1: Quiabeiro.



Fonte: Google imagens

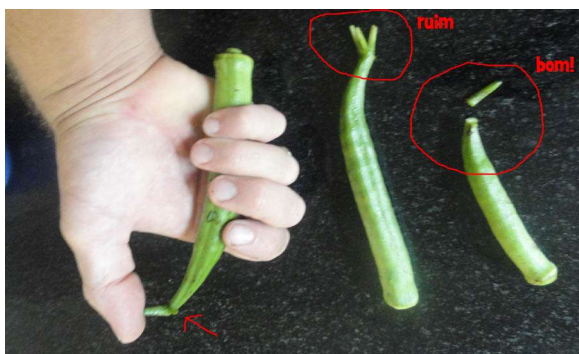
O fruto produzido pelo quiabeiro, *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench (quiabo), é alongado, estreito, fibroso, com sementes claras e redondas. Essa hortaliça é rica em vitamina A, B e C. Esta última, se perde com o cozimento. Seus sais minerais, como Cálcio, Fósforo, Ferro e Cobre ajudam na formação dos ossos, dentes, sangue, além de fornecerem energia para o corpo todo. Na medicina caseira, o quiabo é estimulante do estômago e do intestino. Sabe-se atualmente que o seu consumo regular previne várias doenças como hepatites, câncer, úlceras e diabetes (Kumar, et al. 2009; Sabitha et al, 2011; Sunilson, et al, 2008).

Valores Nutricionais indicam que a cada 100 gramas contém, em média: macrocomponentes, vitaminas e minerais de conteúdo energético de 26 Kcal. Para ser consumido, o quiabo deve possuir coloração verde intensa, ser firme e possuir comprimento entre 10 e 14 centímetros.

Na Bahia, o quiabo é amplamente utilizado na confecção de pratos típicos como o caruru e a quiabada, contudo, este fruto passa por uma pré-seleção no momento da compra. Como observado na Figura 2, nesta pré-seleção a ponta do quiabo é quebrada e caso saia facilmente, o fruto está apto para consumo, caso não, a depender da forma na qual é descartado, pode gerar acúmulos de resíduos sólidos.

O quiabo pode ser preparado de diversas formas: refogado, cozido, assado, em saladas e sopas. O que mais afasta esse alimento tão nutritivo da mesa de muitas pessoas é sua baba. Recomenda-se que o quiabo deve ser colhido antes da maturação, pois quando maduro fica excessivamente fibroso, e por consequência, inapropriado para alimentação (da Mota, et al, 2005).

Figura 2: Processo de escolha do quiabo.



Fonte: Google imagens

3.2) Breve Histórico sobre Biomassa e as tecnologias de conversão.

O termo biomassa pode ser definido como toda matéria orgânica que é gerada através de um processo biológico (induzido ou espontâneo) e que pode ser usado para produzir energia (FRANÇOIS e BLIN, 2014). Atrelado a isso, têm-se que o avanço tecnológico vem crescendo significativamente nos últimos anos juntamente com o esgotamento de recursos não-renováveis, e por isso, a necessidade de se utilizar fontes renováveis de energia está cada vez mais atraindo a atenção de pesquisadores. Sendo assim, as biomassas lignocelulósicas surgem como alternativa para suprir esta demanda.

Esses recursos representam um significativo capital subexplorado de energia, que pode atender grande parte da crescente demanda existente, a preços inferiores aos dos combustíveis fósseis convencionais (VAIBHAV e THALLADA , 2018), já que atualmente contribuem com a maior parcela de energia renovável, com mais de 50% do consumo global de energia renovável e mais de 10% do consumo global de energia (REN21, 2016).

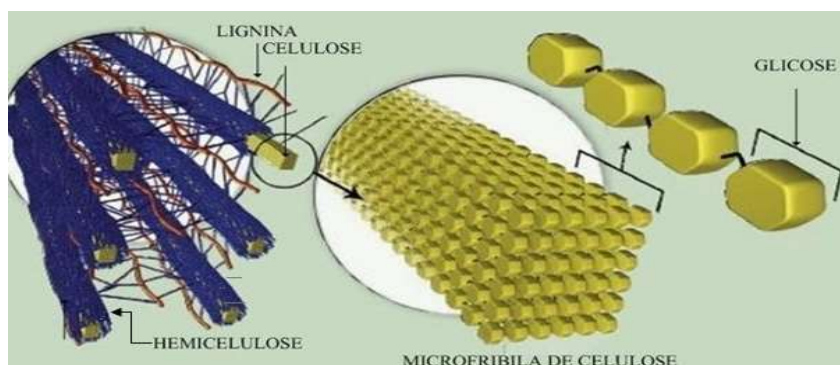
As biomassas lignocelulosicas podem ser reaproveitadas de diversas maneiras, sendo as principais a combustão direta, conversão em combustíveis e a conversão em produtos químicos, através de processos bioquímicos ou termoquímicos. A combustão direta consiste na queima da biomassa para produção de energia na forma de calor. Dentre as tecnologias de conversão, não é muito indicada devido a baixa eficiência e produção de cinzas em grande escala; dentre os processos bioquímicos têm-se a digestão (anaeróbica e aeróbica) e a fermentação. São processos que utilizam microorganismos e enzimas para geração de produtos de maior valor agregado (biocombustíveis e biomateriais), sendo esta uma tecnologia bastante “madura” e consolidada no meio científico, possuindo como aspecto negativo o tempo de duração, levando cerca de dias para serem finalizados; são atualmente utilizados para produzir metano e álcoois (Kwietniewska & Tys, 2014; Limayem & Ricke, 2012). As tecnologias de conversão termoquímicas são aquelas que utilizam a energia na forma de calor como vetor de conversão da biomassa em diversos produtos de maior valor agregado (VAIBHAV e THALLADA , 2018). Os

principais processos termoquímicos incluem a liquefação hidrotérmica, carbonização hidrotérmica, gaseificação e pirólise, sendo muitas vezes a liquefação e pirólise agrupadas num mesmo processo. A vantagem dos processos termoquímicos frente aos bioquímicos está no tempo de duração do processo, sendo consideravelmente mais rápidos, levando de segundos a horas para serem concluídos (Mohan, et al, 2006; Goyal, et al, 2008).

3.2.1) Componentes principais de biomassas lignocelulósicas

Quanto a sua estrutura, as biomassas lignocelulósicas são formadas principalmente por três componentes majoritários: celulose, hemicelulose e lignina, como representado na Figura 3, além de uma pequena quantidade de extrativos e minerais (KIM, et al, 2016). Estruturalmente, a celulose se conecta com moléculas de hemicelulose ou lignina principalmente através de ligações de hidrogênio (Vorwerk, et al, 2004).

Figura 3: Representação da organização estrutural de materiais lignocelulósicos.



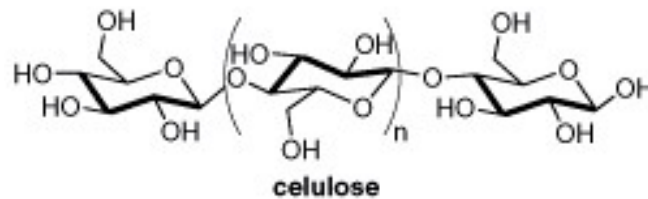
Fonte: MOTA, et al, 2015 (adaptada).

3.2.1.1 A Celulose

A celulose (Figura 4) é o único componente de estrutura cristalina presente nas biomassas lignocelulósicas. É um polímero natural de unidades repetidas de glicose-D (um anel de seis carbonos, também conhecido como piranose). Os três grupos hidroxila em cada anel de piranose podem interagir entre si, formando ligações de

hidrogênio intramoleculares que conferem à celulose sua estrutura cristalina e propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química. Os anéis de piranose são ligados entre si por ligações químicas β -1,4-glicosídicas entre C-1 de um anel piranose e C-4 do anel subsequente (VAIBHAV e THALLADA , 2018).

Figura 4: Representação da estrutura molecular da celulose.

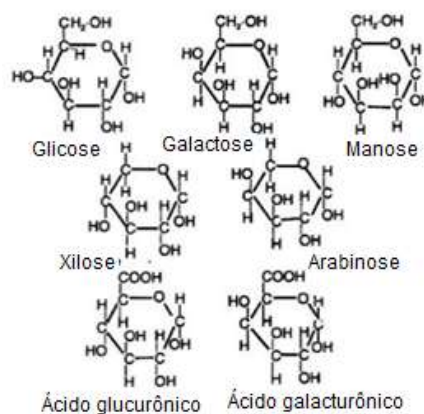


Fonte: Bizzo, et al, 2009. (adaptada)

3.2.1.2) A Hemicelulose

A hemicelulose é formada por um conjunto heterogêneo de polissacarídeos ramificados, formados por diferentes monômeros (glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico (Figura 5). Enquanto a celulose tem uma estrutura cristalina resistente à hidrólise, a hemicelulose é amorfa e mais reativa. É facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas, além de ser termicamente mais instável (VAIBHAV e THALLADA , 2018).

Figura 5: Monômeros estruturais da hemicelulose.



Fonte: Vaibhav & Thallada, 2018 (adaptada)

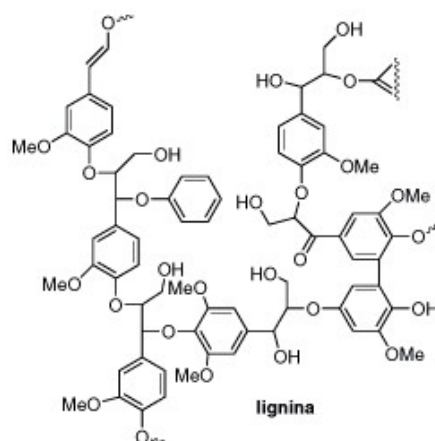
3.2.1.3) A Lignina

A lignina é um polímero tridimensional amorfo composto por três unidades básicas: álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico e a principal diferença nas três unidades básicas é no número de grupos metoxila ligados a um anel aromático, sendo que todas contêm um grupo fenil e uma cadeia lateral de propil; portanto, a unidade aromática típica da lignina é chamada de unidade de fenilpropano.

A quantidade das três unidades básicas da lignina vai depender do tipo de biomassa, sendo as biomassas herbáceas compostas por uma mistura dos três. (Li, et al, 2015; Pandey & Kim, 2011).

Assim como a hemicelulose, a lignina (Figura 6) é um componente amorfo das biomassas lignocelulósicas; é responsável pela rigidez do material e possui estrutura complexa (por conta disso, se decompõe numa faixa de temperatura entre 400 a 700°C). Além disso, desempenha um papel de ligação entre a hemicelulose e celulose dentro da parede celular e é um polímero formado por fenóis aromáticos, tridimensionais e reticulados que consistem em uma variedade aleatória de unidades de fenilpropano substituídas por "hidroxil-" e "metoxi-" de ligação diferente (Lee, et al, 2014).

Figura 6: Estrutura molecular da lignina.



Fonte: Bizzo, et al, 2009. (adaptada)

Os três componentes acima citados são os majoritários presentes na maioria das biomassas lignocelulósicas, mas no caso do quiabo, também existe a pectina (SENGKHAMPARN, SAGIS, *et al.*, 2010), além de pequenas quantidade de alguns extrativos e componentes inorgânicos.

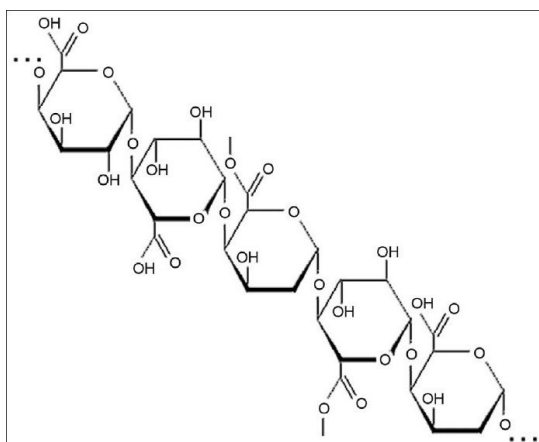
Os extrativos incluem alcalóides, óleos essenciais, gorduras, glicosídeos, gomas, mucilagens, fenólicos, proteínas, resinas, saponinas, açúcares simples, amidos, terpenos e ceras. Os extrativos funcionam como intermediários no metabolismo, como reservas de energia e como defesa das plantas contra ataques microbianos e de insetos (Mohan, *et al.*, 2006).

3.2.1.4) A Pectina

A pectina é um polissacarídeo formado por monômeros de ácido galacturônico unidos entre si por ligações glicosídicas. Suas moléculas compõem a parede celular de vegetais produtores de sementes, desempenham a função de cimentação intercelular e atuam de forma conjunta com outros polissacarídeos, como celulose e hemicelulose (Kjoniksen, *et al.*, 2005).

Dentre os diversos tipos de pectina existentes, Sengkhamparn, *et al.* (2010) conseguiram isolar dois tipos de pectina no quiabo: ramnogalacturonano I (incomum dentre os tipos existentes de pectina e é a principal substância responsável pela alta viscosidade dos fluidos do quiabo) na qual grupos acetil e resíduos de alfa galactose são substituídos por resíduos de ramnose no esqueleto.

Figura 7: Estrutura da pectina

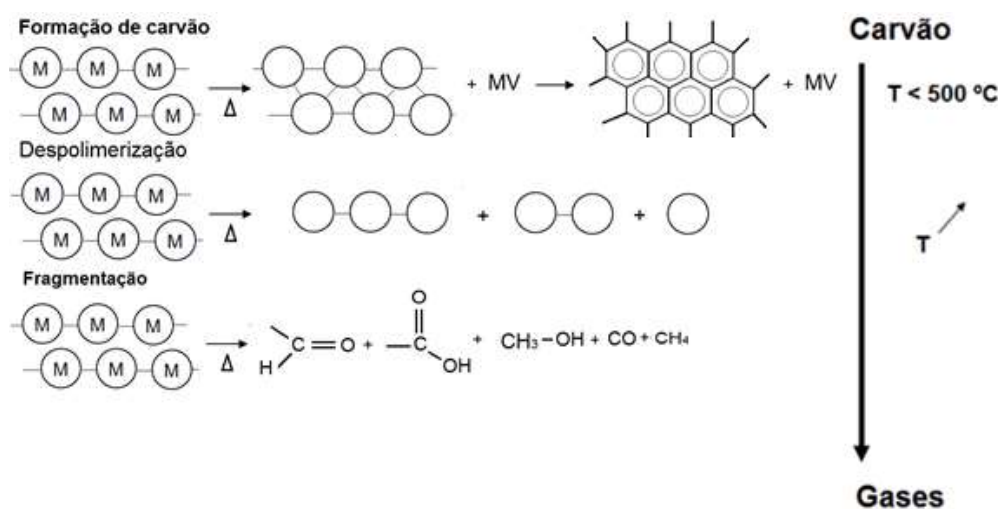


Fonte: Google imagens

3.3) A rota de Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de conversão controlado, realizado em baixas temperaturas (geralmente entre 400 a 700°C) e atmosfera inerte (normalmente N₂(g)), que utiliza energia na forma de calor para converter determinada matéria prima em produtos sólidos ricos em carbono (biocarvão); líquidos (bioóleo ou licor pirolítico) (Figura 08) formados por diversas classes de substâncias orgânicas (hidrocarbonetos, álco,ois e outros produtos que podem ser usados para a síntese química); e gasosos (vapores gerados no processo e que não são facilmente condensáveis) (Park, et al, 2014).

Figura 8: Rotas envolvidas no mecanismo de decomposição primária de conversão dos constituintes de biomassas



Fonte: Fonte – Francis, 2015 (Adaptada)

*M: monômero

Em termos energéticos, a pirólise é um processo endotérmico, onde a entalpia dos produtos gerados é maior que o da matéria original, portanto, é necessária uma fonte de calor para que a reação aconteça. Neste processo, ocorre um conjunto de reações químicas complexas e acompanhadas de processos de transferência de energia e de massa.

Durante o aquecimento da biomassa, diferentes ligações químicas dentro dos polímeros (pectina, hemicelulose, celulose e lignina) são quebradas, as quais

resultam na geração de compostos voláteis e reações de rearranjo dentro da matriz do resíduo (FRANÇOIS e BLIN, 2014). Dentre as inúmeras reações que ocorrem simultaneamente, têm-se a desidrogenação, despolimerização, isomerização, aromatização e carbonização. Geralmente, a pirólise de biomassas consiste em três estágios: evaporação inicial da umidade, decomposição primária e por fim reações secundárias como o craqueamento do óleo e repolimerização (Kan, et al, 2016).

A aplicação da tecnologia de Pirólise como mecanismo de conversão de biomassas em biocombustíveis tem se tornado atraente sob diversos aspectos. Na rota térmica a pirólise se destaca, por permitir a produção de grande quantidade de produtos de interesse da indústria química. Entre os processos, a pirólise permite também alta recuperação de energia e produz poucos poluentes em relação às alternativas (FRANÇOIS e BLIN, 2014).

O rendimento dos produtos gerados pode ser maximizado através do controle das condições do processo: temperatura, tempo, taxa de aquecimento e granulometria das partículas (Bridgwater, et al, 2012). Sendo assim, é necessário a realização de estudos a respeito do comportamento da matéria prima frente à reação de pirólise, para que se possa definir as melhores condições de geração do produto desejado. Com relação às condições do processo, principalmente no que diz respeito à taxa de aquecimento, existem três tipos de pirólise: lenta, rápida e ultra rápida (este último, bastante similar a gaseificação), as quais acontecem, respectivamente, com baixas, intermediárias e altas taxas de aquecimento, formando majoritariamente, respectivamente, carvão, bio-óleo e vapores (Goyal, et al, 2008).

3.3.1) O sub-produto Biocarvão

Biocarvão é o produto sólido produzido a partir da pirólise de biomassas lignocelulósicas (Jouiad, et al, 2015). No que diz respeito à sua estrutura, se trata de um material amorfo, rico em carbono (sua composição pode variar entre 50 a 80% em carbono – o que depende da matéria prima de origem e das condições reacionais de pirólise), que é originado a partir de reações termoquímicas de materiais orgânicos, em atmosfera inerte. Durante as reações, o oxigênio e

hidrogênio que fazem parte dos biopolímeros majoritários que compõem as biomassas são retirados da matéria prima, restando majoritariamente o carbono.

O carvão também possui um percentual de espécies inorgânicas, que se encontra na forma de cinzas e equivalem a cerca de 2 a 10% da composição do material (Chhiti & Mohammed, 2013). Em relação a sua aplicação, o biocarvão pode ser utilizado na remediação e melhoramento na fertilidade de solos e sequestro de carbono (Angin, 2013; Park, et al, 2014) além de possuir grande aplicabilidade como material adsorvivo de fármacos, corantes, metais pesados, dentre outras espécies (Banerjee, et al., 2016; Zhao, et al, 2018; Haji, et al, 2013; Mahadevan, et al, 2019; Shen, et al, 2018; Fan, et al, 2016; Pereira, et al, 2008; da Cunha, et al, 2016).

O biocarvão pode passar por tratamentos químicos, físicos ou biológicos para potencializar o material frente à determinada aplicação, bem como para melhorar as suas propriedades texturais (Duan, et al, 2019). Existem diversas formas de tratamento, os quais podem ser realizados com a matéria prima “crua” (antes de ser pirolisada) ou com o carvão, após a pirólise. A realização do tratamento, tanto antes quanto depois da pirolise, é realizado com o objetivo de remover e/ou modificar os grupos funcionais e/ou estruturas indesejadas na matriz da biomassa ou do carvão, melhorando a eficiência da conversão e/ou as propriedades texturais.

Dentre diversas formas de tratamento, destacam-se a torrefação, explosão a vapor e tratamentos químicos (com ácidos e bases, por exemplo):

(i) A torrefação é um tratamento térmico a baixas temperaturas (entre 200 e 300°C), na ausência de oxigênio, podendo aumentar efetivamente a densidade de energia da biomassa e a sua hidrofobicidade, o que melhora a estabilidade do armazenamento (Chen, et al, 2015; Neupane, et al, 2015). Esse procedimento objetiva a quebra da estrutura das fibras da biomassa para que a biomassa se torne mais fácil de moer;

(ii) No processo de explosão a vapor a biomassa é exposta a um vapor saturado e temperaturas entre 180 e 250°C com um amplo tempo de permanência, o que resulta em fatores morfológicos e alterações químicas da matéria prima. Esse pré-tratamento é conhecido por trazer ruptura adequada da ligação de carboidratos

liberando hemiceluloses em solução. Além disso, a celulose e lignina também podem ser alteradas dependendo da gravidade do processo (Biswas, et al, 2011; Wang, et al, 2012).

(iii) Em tratamentos com ácidos ou bases, as características de pirólise, bem como os parâmetros e modelos cinéticos para amostras quimicamente tratadas geralmente diminuem a estabilidade térmica das matérias primas, o que pode favorecer o processo de pirólise, visto que, a complexidade estrutural desses materiais diminui. Essa diminuição é associada à degradação química de compostos como hemicelulose, lignina ou celulose, havendo também a possibilidade da conversão da celulose I para celulose II (em tratamentos básicos), aumentando a sua cristalinidade, o que também pode influenciar na termoconversão (Castro & das Vrgens, 2019; Carvalho & das Virgens, 2018). Esse tratamento é o que o nosso grupo de pesquisa vem realizando com sucessos nos objetivos propostos nos trabalhos.

3.4) Degradação rápida de corantes utilizando borohidreto de sódio

A reação de descoloração de corantes pelo borohidreto de sódio ocorre devido à alta capacidade redutora dos íons borohidreto. Na literatura, encontram-se trabalhos que utilizam nanopartículas de ouro (GANAPURAM, ALLE, *et al.*, 2015) e nanopartículas de prata (Maryami, et al, 2016) como catalisadores nessas reações de redução de corantes a partir do NaBH₄. De forma geral, as nanopartículas atuam como retransmissoras de elétrons.

Os íons BH₄ são nucleófilos (doadores de elétrons), enquanto os corantes são eletrófilos (receptores). Dessa forma, as nanopartículas metálicas recebem elétrons do nucleófilo (íon borohidreto), que por sua vez transportam para as moléculas do corante, reduzindo o mesmo e promovendo a descoloração (Cheval, et al, 2012).

3.5) Função de Fraser-Suzuki

A função de Fraser-Suzuki é uma função exponencial representada pela equação 1

$$\frac{dz}{dT} = U_0 \exp \left\{ - \ln(2) \left[\frac{\ln(1) + 2q \frac{T-T_p}{w}}{q} \right]^2 \right\} \quad (1)$$

Onde:

U_0 = altura do pico de DTG;

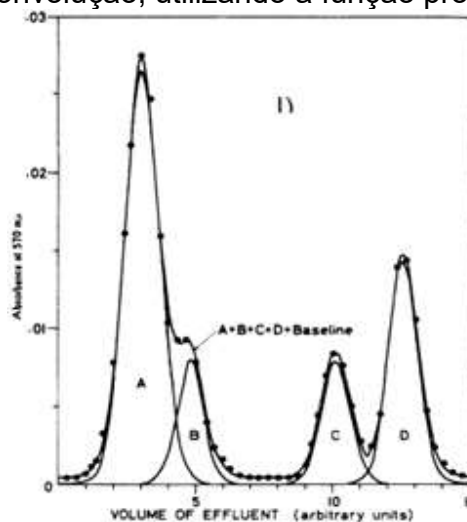
w = metade da largura do pico;

T_p = temperatura quando $\frac{da}{dT}$ é máximo;

q = fator de assimetria

Devido a presença dos parâmetros h (U_0 na equação), s (q na equação), p (T_p na equação) e w a deconvolução pode ser utilizada para sobreposição de faixas, como por exemplo, têm-se uma das aplicações feita pelos próprios Fraser & Suzuki (1966) representada na Figura 9: saída de um analisador automático de aminoácidos separando os picos referentes ao ácido aspártico, sulfona de metionina, treonina e serina, obtendo-se bandas individuais de quatro componentes.

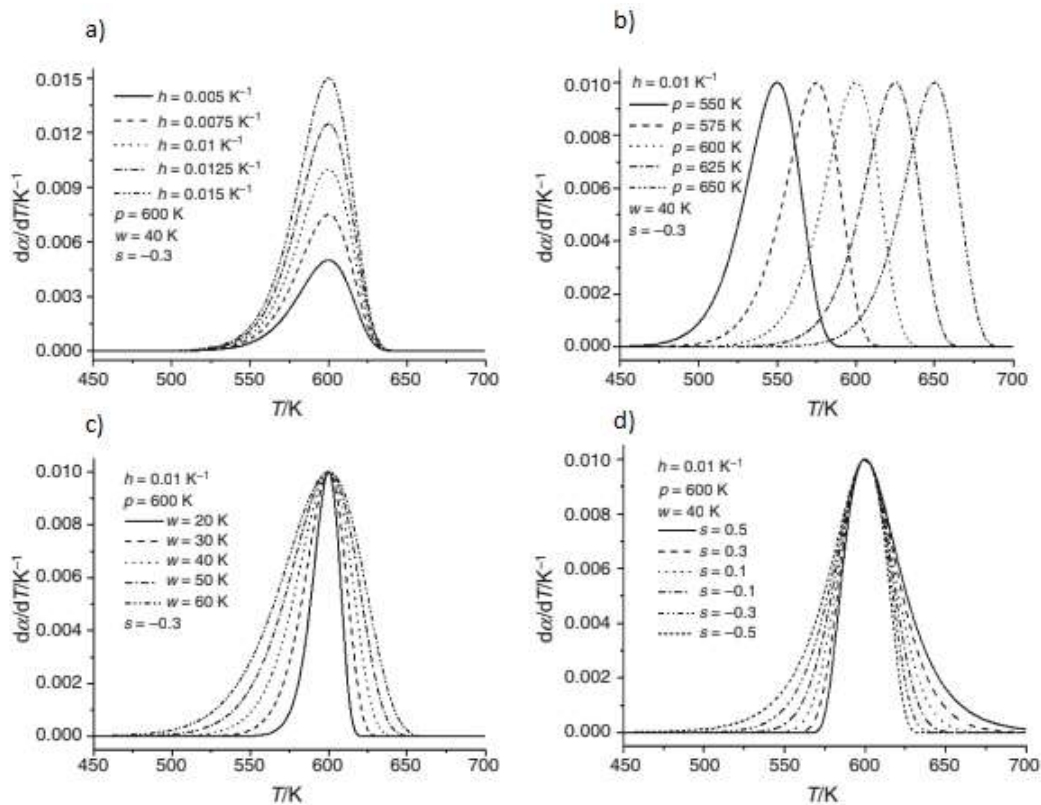
Figura 9: Representação de aplicação feitas por Fraser-Suzuki em 1966 através da deconvolução, utilizando a função proposta.



Fonte: Fraser & Suzuki (1966) (ADAPTADA).

Atualmente, estão surgindo trabalhos nos quais a função de Frazer-Suzuki tem sido aplicada na realização do estudo cinético de decomposição de complexos (Zdravkovic, et al., 2016) e de componentes majoritários presentes em biomassas lignocelulósica, através da deconvolução de curvas de DTG (Cheng, Wu, et al, 2015; Cheick Moine, et al, 2016; CASTRO & DAS VIRGENS, 2019). Cheng, Wu, et al (2015) fizeram um estudo para facilitar a abstração ao analisar a influência dos parâmetros da função de Fraser-Suzuki, como visualizado na Figura 10. Observa-se no gráfico (a) apresentado que o parâmetro h é o utilizado para regular a altura do pico, o parâmetro p (gráfico b) à posição, o parâmetro w (gráfico c) a largura e o parâmetro s (gráfico d) a forma.

Figura 10: Influência dos parâmetros de Fraser-Suzuki (h , p , w , s) na formação das curvas deconvoluídas



Fonte: Cheng, et al (2015)

3.6) Estudo cinético - método isoconversional de Friedman

A análise termogravimétrica é a técnica mais comumente aplicada para o estudo da decomposição térmica de sólidos. Dados cinéticos da reação de pirólise de biomassas têm sido usualmente obtidos a partir de diferentes métodos (Carvalho & das Virgens, 2018). A análise termogravimétrica com temperatura variável consegue cobrir uma ampla faixa de valores com um só experimento, porém estes experimentos podem sofrer mudanças nos mecanismos de decomposição provenientes da variação da temperatura. Para contornar este problema, é consensual o uso de mais análises com diferentes curvas de aquecimento (Vyazovkin, et al, 2014). Verdugo, et al (2015) avaliaram o efeito do número de análises termogravimétricas na incerteza dos parâmetros cinéticos, recomendando o uso de no mínimo três curvas.

Métodos isoconversionais são utilizados para estimar os parâmetros cinéticos (energia de ativação) em função do fator de conversão (α) sem conhecimento do modelo cinético da reação, por isso também são conhecidos como “métodos livre de modelos”. Diferente dos métodos integrais, os métodos diferenciais, como o de Friedman (FRIEDMAN, 1969), não usam nenhuma aproximação, sendo capaz de fornecer valores mais precisos da energia de ativação (MAQUEDA-PEREZ, POPESCU , *et al.*, 2011).

Dentre os modelos isoconversionais para realização do estudo cinético de decomposição, o método de Friedman configura-se entre um dos métodos mais utilizados, sendo um dos procedimentos mais simples para a obtenção da energia de ativação (Mishra & Bhaskar, 2014), o qual utiliza recursos gráficos para a obtenção da energia de ativação. O método de Friedman é dado pela equação 2.

$$\ln\left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha\right] = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2)$$

Onde:

β_i = i-ésima taxa de aquecimento;

$T_{\alpha,i}$ = temperatura correspondente à dada α da i-ésima taxa de aquecimento;

$(d\alpha/dT)_\alpha$ = Variação de α com o aumento da temperatura

E_α = energia de ativação aparente;

A_α = fator pré-exponencial.

De acordo com o modelo cinético proposto por Friedman, a energia de ativação aparente é obtida no declive E_α/R nos ajustes lineares de $\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha \right]$ vs $-1/T_{\alpha,i}$.

A_α pode ser calculado a partir dos interceptos uma vez que o $f(\alpha)$ mais adequado é conhecido.

4) Parte Experimental

4.1) Reagentes empregados

A tabela 1 possui a relação de reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho, bem como as marcas e purezas de cada um.

Tabela 1: relação de reagentes utilizados.

| Reagentes | Marcas | Pureza |
|---------------------------|------------------------|---------|
| Corante crista de violeta | Sigma – Aldrich | 88% |
| Cloreto de zinco | Êxodo Científica | 97% |
| Borohidreto de sódio | Merck | 98% |
| Gás nitrogênio | White Martins, Brasil. | 99,998% |

Fonte: próprio autor.

4.2) Coleta e tratamento da biomassa

O quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) moench) maduro utilizado nos experimentos foi coletado em feiras e mercados da cidade de Salvador–Ba. Para remoção de impurezas relacionadas ao transporte e armazenamento, os quiabos foram lavados abundantemente com água da torneira, em seguida com água ultra pura (ultrapurificador Milli-Q) e deixados em banho também com água ultra pura por 30 minutos. Posteriormente, foi seco em estufa convencional com circulação de ar SL100 na pressão de $1,01 \times 10^5$ Pa e temperatura de 100°C durante 24 horas. Por último, foi moída em moinho de facas e liquidificador comercial e tamisada nas granulometrias de 30 e 60 mesh. A biomassa natural foi codificada como Qn.

4.3) Condições Experimentais para a corrida de pirólise lenta

As corridas de pirólise foram realizadas em escala de bancada (Figura 11) onde determinada quantidade da amostra Qn foi colocada num reator de leito fixo de aço inox (300 x 25mm) cujo sistema de aquecimento utiliza resistências elétricas com potência total de 1.200 W (o reator fica localizado na letra A, na Figura 11, onde está envolto da resistência encamisada). Um termopar modelo tipo K cerâmico de 20 cm

para até 1100°C foi posicionando axialmente ao longo do reator (letra B, Figura 11) para realizar o controle de temperatura e da taxa de aquecimento durante toda a reação. Para controle da temperatura e do percentual de alimentação de energia (out put), utilizou-se um controlador com medição de temperatura, localizado na letra C da Figura 11. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio (99,998%, White Martins, Brasil), para garantir a atmosfera inerte no reator e favorecer a saídas dos gases gerados na reação. Para recolher a fração líquida do processo de pirólise, utiliza-se dois condensadores (letra D, Figura 11), os quais estão conectados a um banho termostático adaptado pelo grupo de pesquisa (letra E, Figura 11) que mantém a temperatura em 15°C durante todo o processo, permitindo que sejam coletadas substâncias que são condensáveis até essa temperatura.

Figura 11: Planta de pirólise utilizada nas corridas experimentais.



Legenda: A- Forno; B- Termopar; C- Controlador; D- Condensadores; E- Banho termostático.

Fonte: Autoria própria.

4.4 Otimização das variáveis do processo

Visando otimizar as melhores condições da corrida foram realizados experimentos com controle das variáveis: temperatura da reação, tempo de residência, granulometria e quantidade de massa alimentada por batelada. Foi tomado como referência para a otimização o percentual de rendimento obtido após ensaio na unidade. Os ensaios experimentais foram realizados nas condições especificadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições utilizadas nas corridas experimentais de pirólise lenta da amostra Qn

| Corrida | t (min) | Granulometria (mesh) | m (g) | Rendimento (%) |
|---------|---------|----------------------|-------|----------------|
| 1 | 30 | 30 | 40 | - |
| 2 | 60 | 30 | 40 | - |
| 3 | 60 | 30 | 30 | 48% |
| 4 | 60 | 60 | 30 | 42,5% |

Fonte: Próprio autor.

Obs: em todos os testes a temperatura de pirólise foi 400°C, a vazão do gás N₂ 200 mL min⁻¹ e a taxa de aquecimento (β) 5°C min⁻¹.

A escolha da amostra para continuidade do trabalho foi através do melhor rendimento encontrado conforme indicado na Tabela 1, e a amostra foi identificada como C400. Após cada corrida, era imprescindível aguardar o resfriamento do sistema, para que a amostra de carvão não reagisse com o oxigênio do ar e entrasse em combustão, visto que, o carvão é um material inflamável. Após resfriado, o material foi retirado do reator, e armazenado em recipientes plásticos.

4.5) Impregnação do carvão com cloreto de zinco

A impregnação com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) foi realizada na amostra C400, em um reator de microondas (CEM Discover – Figura 12) numa potência de 300W, variando o tempo (5 e 10 minutos) e mantendo fixa a massa de carvão e variando a massa de cloreto de zinco, conforme Tabela 2, recebendo os códigos CZ1A, CZ1B, CZ5A e CZ5B onde os números 1 e 5 referem-se à massa de zinco utilizada no processo: 1= 1g e 5 = 0,5g e as letras A e B correspondem aos tempos de 5 minutos e 10 minutos de contato com o cloreto e zinco, respectivamente. Após misturar o carvão com o zinco, ambos eram inseridos num balão de fundo redondo (120 mL) com cerca de 100 mL de água.

Figura 12: Sistema utilizado na impregnação do carvão.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3: Códigos de amostras tratadas com cloreto de zinco

| Amostras | $m_{\text{carvão}}$ (g) | m_{ZnCl_2} (g) | Tempo (min) |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| CZ1A | 1 | 1 | 5 |
| CZ5A | 1 | 0,5 | 5 |
| CZ1B | 1 | 1 | 10 |
| CZ5B | 1 | 0,5 | 10 |

Fonte: próprio autor

4.6) Caracterização dos sólidos

A biomassa natural foi caracterizada utilizando-se as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (realizada na UNEB – *Campus I*) Análise Termogravimétrica e a sua derivada (TG/DTG) (realizadas na UNEB – *Campus I*), Difração de Raios-X (DRX) (realizada no IFBaiano – Catu) e avaliação do teor de cinzas (realizada na UNEB – *Campus I*); As amostras de biocarvão foram caracterizadas com as técnicas de TG/DTG (realizada na UNEB – *Campos I*), FTIR (realizada na UNEB – *Campos I*) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (realizado no IFBA – Salvador).

4.6.1) Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada sob pressão atmosférica utilizando um termoanalisador TG/DTA (modelo Shimadzu DTG 60). Aproximadamente 8,000 mg \pm 0,001 mg da amostra foram analisados em atmosfera dinâmica de nitrogênio (99,998%, White Martins, Brasil) com fluxo constante de 50 ml min⁻¹, a fim de manter a atmosfera inerte para a pirólise. Utilizou-se cadinho de platina e a análise foi realizada em quatro taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.

4.6.2 Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-600 usando radiação de Cu K α 1, $\lambda=1.5420$ Å, com filtro de níquel para K α 2. Os

experimentos foram realizados usando 40 KV e 30 Ma. As análises foram feitas na faixa de 2θ entre 10 e 60°, com velocidade de goniômetro igual a 2° min⁻¹.

4.6.3) Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises dos materiais por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/KBr) foram realizadas em um equipamento modelo Spectrum 100 Perkin Elmer FT-IR, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 32 varreduras usando o acessório de reflectância total atenuada horizontal com um cristal de safira.

4.6.4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura de todas as amostras foi realizada por um equipamento de marca OXFORD instruments (x-act). As amostras foram metalizadas com uma camada de ouro de 10 - 25 nm em um metalizador Quorum Technologies (Q159R). A tensão de trabalho utilizada foi de 20 KV e o detector utilizado foi o elétron secundário (SE).

4.6.5) Determinação do teor de cinzas da amostra Qn

Pesou-se em um cadinho de porcelana, previamente seco, aproximadamente 2g da amostra Qn. O cadinho com a amostra foi calcinado ao ar na temperatura de 550°C por aproximadamente 6 horas (tempo necessário para formação de cinzas – coloração esbranquiçada). Ao remover da mufla, a amostra foi resfriada em dessecador e calculou-se o teor de cinzas com base na diferença de massa inicial e final, de acordo com a equação 3:

$$\% \text{ cinzas} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

m_1 = massa inicial da amostra

m_2 = massa final da amostra

4.7) Calcinação do carvão dopado

A calcinação foi realizada numa mufla Ney Vulcan 3-550, sob atmosfera de $N_2(g)$ – vazão 80 mL min^{-1} . Utilizou-se $3,0001 \text{ g}$ da amostra CZ20, a taxa de aquecimento (β) foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, a temperatura de calcinação 600°C e tempo de duas horas

4.8) Testes catalíticos de descoloração rápida do corante

Inicialmente, foi realizado um estudo sem a presença do catalisador no meio reacional, variando o volume em $0,5/1,0/1,5$ e mL do agente redutor. Posteriormente, realizou-se testes com os catalisadores a fim de se avaliar a eficiência destes frente a reação de descoloração do corante. Os testes catalíticos de descoloração do corante cristal de violeta foram realizados utilizando aproximadamente $0,0050 \text{ g}$ dos catalisadores e em seguida foi adicionado $1,5 \text{ mL}$ de solução de Cristal de Violeta ($0,05 \text{ g/L}$) e solução aquosa de NaBH_4 ($0,05 \text{ g L}^{-1}$), num comprimento de onda de 590 nm . As absorvâncias foram lidas/anotadas no decorrer da reação, de minuto em minuto, até que os valores não mais indicassem alteração na leitura.

4.9) Estudo cinético de decomposição da Biomassa

O estudo cinético de decomposição foi realizado a partir dos resultados da análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG). Utilizou-se o software Fityk para o emprego do modelo de Fraser Suzuki visando deconvoluir os termogramas referentes a cada biopolímero majoritário pertencente a biomassa: pectina, hemicelulose, celulose e lignina. Após obter os perfis de DTG de cada biopolímero, todos foram integrados obtendo-se os termogramas de cada componente, podendo-se então determinar a energia de ativação aparente de cada um. Para a determinação dos parâmetros cinéticos, utilizou-se o método isoconversional de Friedman.

5) Resultados e discussão

Visando melhor elucidação dos resultados obtidos, optamos em subdividir os resultados apresentados em quatro partes:

Parte 1- Caracterização da amostra Qn;

Parte 2- Determinação da energia de ativação dos componentes majoritários (pectina, hemicelulose, celulose e lignina), através do método isoconversional de Friedman;

Parte 3- Caracterização e comparação entre as amostras de carvão e o tratamento químico com cloreto de zinco;

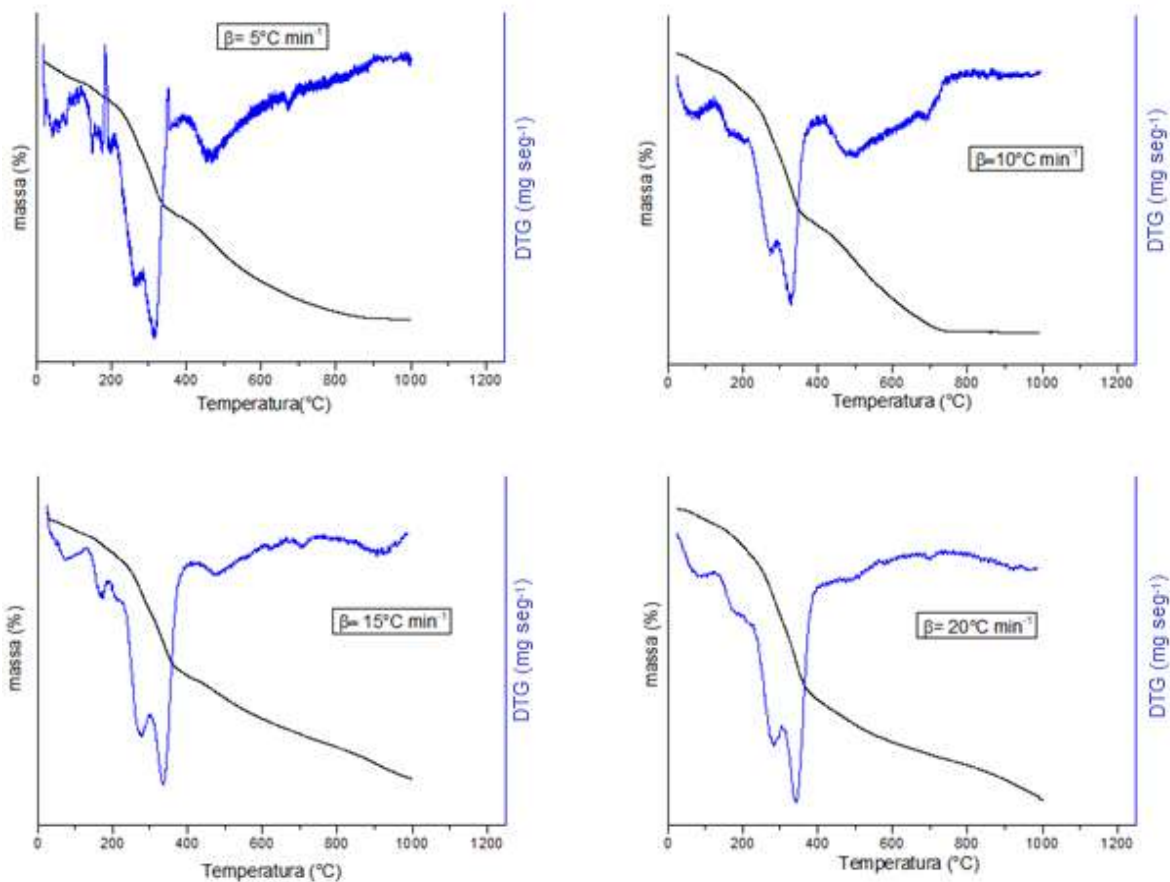
Parte 4- Estudo catalítico de amostras de carvão impregnadas com cloreto de zinco na reação de descoloração do corante cristal de violeta pelo borohidreto de sódio.

5.1) Parte 1: Caracterização da biomassa

5.1.1) Análise térmica

5.1.1.1) Análise Termogravimétrica - TG/DTG

Figura 13: Termograma da amostra Qn nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C min⁻¹.



Legenda: Curvas em azul: TG; Curvas em preto: DTG.

Fonte: Próprio autor

A partir dos termogramas da amostra Qn (Figura 13), ao analisar os perfis de DTG, em diferentes taxas de aquecimento (β), infere-se que o aumento de β leva a uma maior geração de calor, fazendo com que a decomposição ocorra mais rapidamente, suprimindo algumas etapas que podem ser melhor evidenciadas no DTG apenas com a diminuição da taxa de aquecimento. Dessa forma, indica-se a importância da

utilização da deconvolução de Fraser – Suzuki que permitirá evidenciar todas as etapas referentes aos quatro componentes principais da biomassa, não sendo perceptível somente com o emprego da DTG.

Os intervalos de temperatura de decomposição associados aos principais componentes da biomassa estão resumidos nas Tabela 3.

Tabela 4: Intervalos de temperatura de decomposição da biomassa no TG\DTG realizado com valor de $\beta = 5/10/15/20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a fase pseudo-estacionária (FPC)

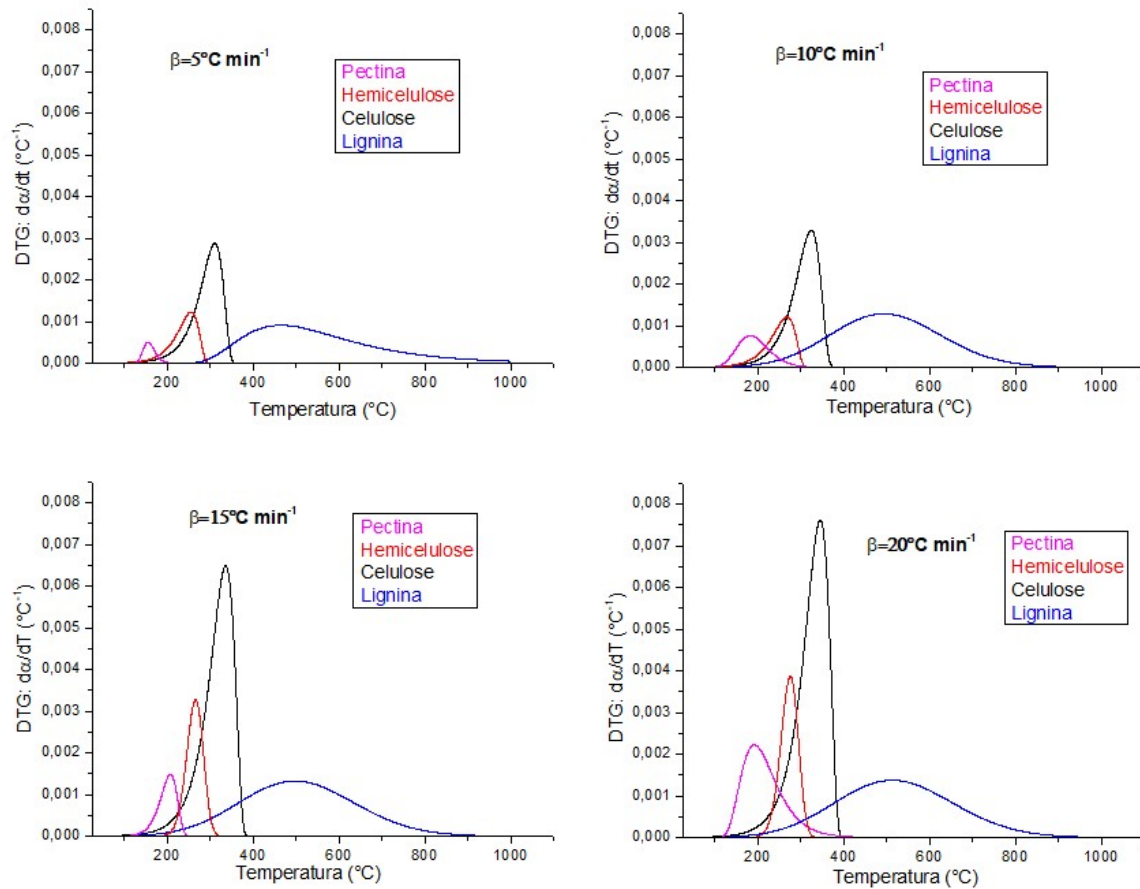
| Intervalo | Taxas de aquecimento (β) | | | | Componentes atribuídos |
|-----------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| | 5 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | 10 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | 15 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | 20 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | |
| | Intervalo de temperatura em cada β | | | | |
| 1 | 25-125 | 25-121 | 25-128 | 25-126 | Água e possíveis voláteis |
| 2 | 124-186 | 130-216 | 139-186 | 142-216 | Pectina |
| 3 | 191-352 | 216-386 | 216-401 | 218-406 | hemicelulose + celulose |
| 4 | 400-670 | 421-670 | 419-720 | - | Liginina + (*) restante de celulose |
| 5 | 670-FPC | 670-FPC | 720- FPC | - | Degradação de resíduos carbonáceos |

Fonte: próprio autor

5.1.1.2) Deconvolução de Fraser – Suzuki

A partir dos termogramas apresentados na Figura 14, é possível confirmar que a decomposição da amostra Qn ocorre em quatro etapas principais: decomposição da pectina, hemicelulose, celulose e por último da lignina. É possível confirmar também a heterogeneidade/complexidade da amostra, pois a decomposição dos componentes principais (que por si só já possuem estruturas complexas) muitas vezes ocorrem associados a outra etapa de decomposição, tendo em vista que, os picos apresentados nos quatro gráficos são sobrepostos uns aos outros.

Figura 14: Deconvolução de Fraser suzuki para a pectina, hemicelulose, celulose e lignina nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C min⁻¹.



Fonte: Próprio autor

Com relação a influência da taxa de aquecimento na temperatura de decomposição de cada componente, percebe-se que à medida que β aumenta, geralmente, a temperatura em que as reações de decomposição ocorrem são deslocadas para temperaturas maiores, como observado na Tabela 3 (melhor evidenciado na hemicelulose, celulose e lignina, os quais contribuem mais no processo de formação do carvão). Além disso, em menores valores de β as reações ocorrem de forma sequencial e em menores temperaturas, além de proporcionar maior equilíbrio térmico entre o forno e a amostra, evitando a ocorrência de gradientes de temperatura (DI BLASE e LANZETTA, 1997).

Ao correlacionar o comportamento explicitado acima com o processo de pirólise, pode-se garantir que não é favorável a realização de pirólise lenta com taxas de

aquecimento muito altas ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, por exemplo) quando o produto de interesse é o carvão, uma vez que em menores taxas de aquecimento as reações são favorecidas e ocorrem sequencialmente, o que favorece a formação de maior agregado do biocarvão (FRANÇOIS e BLIN, 2014).

5.1.2) Teor de cinzas

Os resultados da análise estão expressos na Tabela 4, onde foi realizada em triplicata e o teor de cinzas determinado empregando a equação descrita no tópico 4.6.5. Em processos de conversão termoquímicos, como combustão, gaseificação e pirólise, biomassas com alto teor de cinzas contribuem negativamente (Aurangzaib, et al, 2016), pois causam danos à caldeiras e/ou nos reatores empregados no processo de conversão, além de possivelmente interferir no rendimento e na qualidade do produto gerado, no poder calorífico do material, e no processo de transferência de energia na forma de calor durante a pirólise (XUE, NYREN, *et al.*, 2011).

Biomassas com teor de cinzas igual ou menor do que 7% são consideradas com um baixo teor de cinzas, desta forma, a amostra Qn está dentro dos limites estabelecidos para ser utilizada na geração de carvão através do processo de pirólise já que em uma biomassa o teor de carvão corresponde diretamente ao percentual de minerais presentes no material (CEPELIOGULLARA e PUTUN, 2014).

Tabela 5: Resultados de teor de cinzas da amostra Qn.

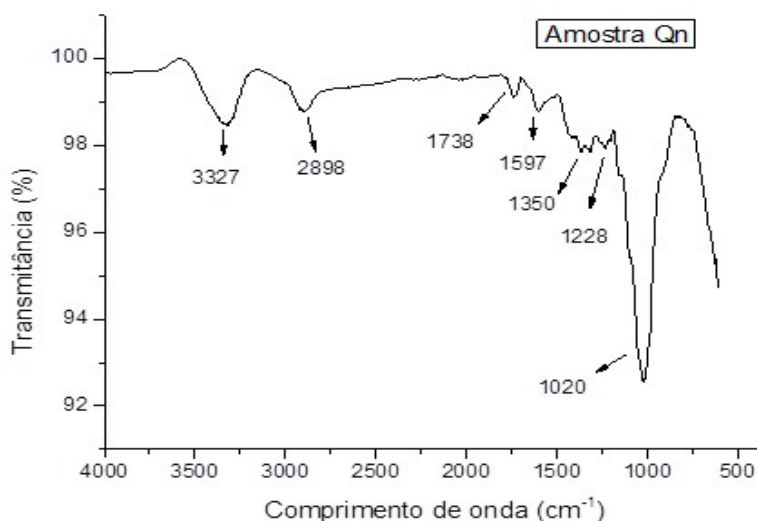
| Amostra | m_{inicial} (g) | m_{cinzas} (g) +/- 0,001 | Teor de cinzas (%) |
|----------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| 1 | 2,0005 | 0,1425 | 7,12 |
| 2 | 2,0005 | 0,1424 | 7,12 |
| 3 | 2,0006 | 0,1407 | 7,03 |
| Média | 2,0005 | 0,1419 | 7,09% |

Fonte: Próprio autor

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 15, observa-se a presença de uma banda em 3327 cm^{-1} , associada ao estiramento O-H de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos que fazem ligações de hidrogênio (intra) intermolecular, pertencentes a compostos poliméricos como a pectina, hemicelulose, celulose e lignina (Njoku & Foo, 2014; Alzori, et al, 2012). A banda em 2898 cm^{-1} é associada a vibração da ligação C-H de compostos alifáticos ou a presença de grupos metileno/metila adjacentes aos grupos hidroxila, indicando a presença de lignina nas amostras (Santana, et al, 2016). Em 1738 cm^{-1} há uma banda que pode ser atribuída à vibração dos grupos C-O não cetônicos e ácidos carboxílicos conjugados com grupos carbonila e a banda em 1597 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} pode estar associada a C=C de anéis aromáticos, ambos podem ser atribuídos à presença da hemicelulose e lignina no material (FERNANDES , SANTANA , *et al.*, 2013). A banda em 1020 cm^{-1} , associada ao estiramento CO, confirma a presença da lignina no material (Pavan, et al, 2008; Farinela, et al, 2007). Esses resultados corroboram os já discutidos no DTG quando aplicado a deconvolução de Fraser- Suzuki na sessão 5.1.1.2.

Figura 15: Espectro de FTIR da amostra Qn.

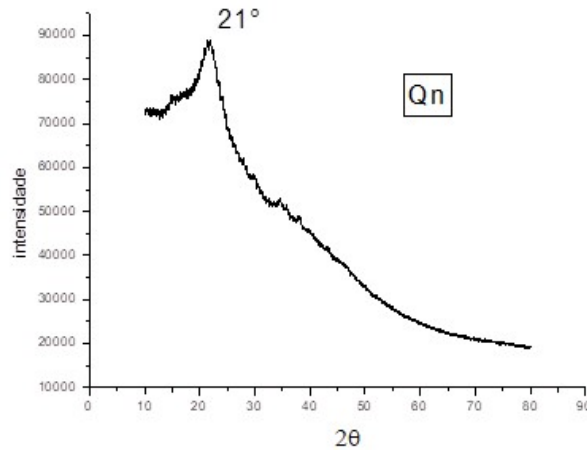


Fonte: Próprio autor

5.1.4) Difração de Raios-X DRX

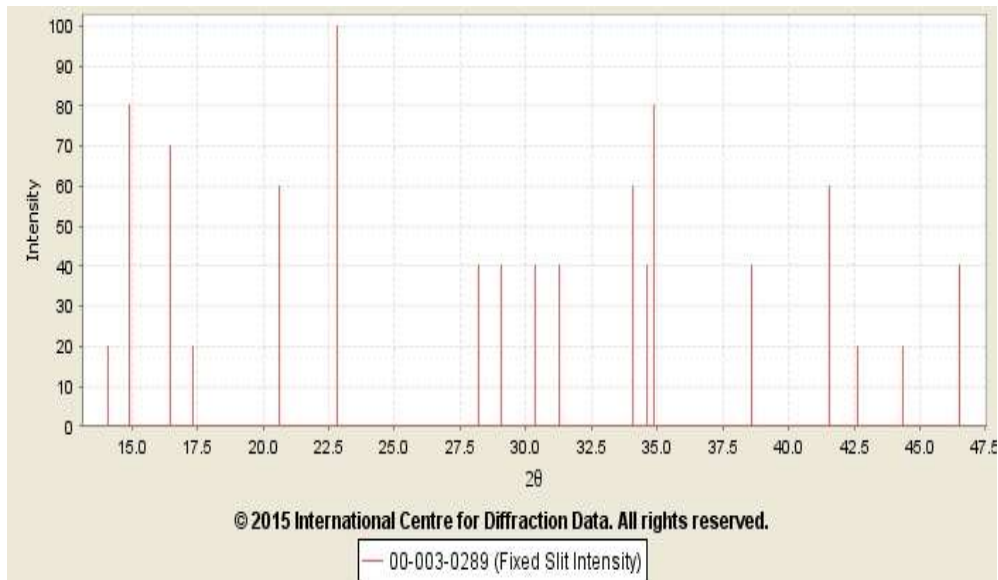
Ao comparar o difratograma da amostra Qn (Figura 16) com a ficha cristalográfica apresentada na Figura 17, podemos afirmar que a fase presente é de celulose I, uma vez que todos os demais constituintes presentes são amorfos aos Raios X.

Figura 16: Difratograma da amostra Qn.



Fonte: Próprio autor

Figura 17: Ficha cristalográfica do banco de dados do equipamento para a celulose I.



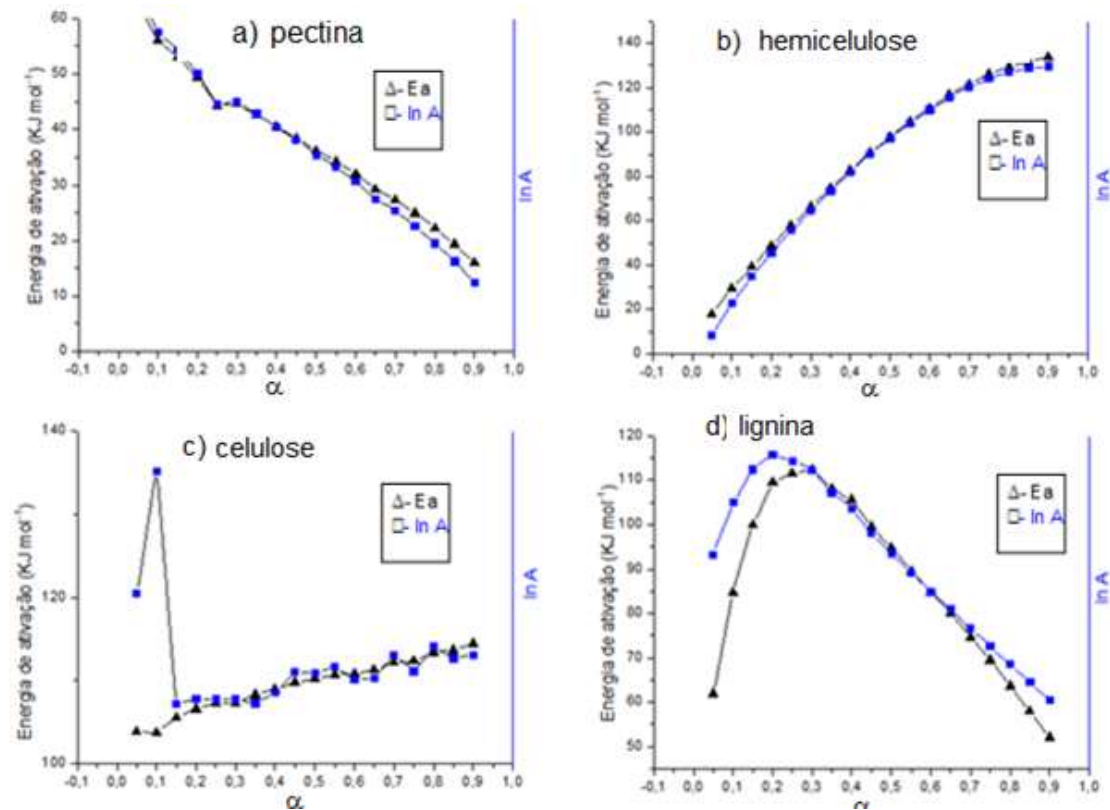
Fonte: Banco de dados do equipamento.

5.2) Parte 2: Estudo cinético de decomposição térmica

5.2.1) Estudo cinético – Método isoconversional de Friedman

Os quatro gráficos apresentados na Figura 18 representam a dependência de E_a e $\ln A$ com α . O fator pré-exponencial (A) é um parâmetro cinético que indica a frequência das vibrações do complexo ativado formado durante as reações de decomposição (CRIADO, 2011).

Figura 18: Energia de ativação (E_a) e $\ln(A)$ em função da fração de conversão (α) para cada biocomponente da amostra Qn.



Fonte: Próprio autor

Assim como foi calculado para cada valor de α um valor de energia de ativação, também determinou-se um valor de fator pré-exponencial, por isso na maioria dos casos os valores de E_a e A são sobrepostos nos gráficos da figura 18. Como neste

trabalho realizou-se o estudo de pirólise, o foco na discussão será referente aos valores de E_a correspondentes aos valores de α .

Pode-se perceber nas Figuras 18 (a), (b) e (d) que a fase cristalina influencia o princípio da isoconversionalidade e como destacado pelo DRX na secção 5.1.4 esses constituintes são amorfos enquanto que a Figura 18c constituída de celulose (fase cristalina) observa-se um comportamento isoconversional oposto à fase amorfa dos bioconstituintes da amostra.

Observa-se que o único biocomponente que possui pouca variação nos valores de energia de ativação ao longo do processo de decomposição é a celulose (Figura 18– letra c), o que pode ser atribuído ao fato de sua estrutura possuir uma parte amorfa e uma parte cristalina predominante em 2θ conforme os resultados de DRX para a celulose do tipo I, sendo o arranjo molecular da celulose uniforme e ordenado na região cristalina (conferindo assim pouca variação na E_a , quando comparado com os demais componentes) e desordenado na região amorfa (conferindo variação na E_a , mesmo que discreta) (Habibi, et al, 2010; Poletto, et al, 2014).

A região cristalina da celulose tem maior estabilidade térmica do que a região amorfa devido à sua estrutura mais compacta (Poletto, et al, 2014; Chen, et al, 2011), por isso, a parte amorfa da celulose tende a se decompor primeiro (Mazeau & Heux, 2003). Para haver a decomposição da fase cristalina, o material deve absorver uma quantidade substancial de energia para quebrar a rede de ligação de hidrogênio, tendo acesso a rede cristalina da celulose, a qual se decompõe a partir de 300°C, que é temperatura mínima para a decomposição de cristais de celulose (Kim, et al, 2001; Lin, et al., 2016).

Nos gráficos referentes a hemicelulose e a lignina, é possível observar que ambos possuem enorme variação de energia de ativação durante todo o processo de termoconversão. Dentre os principais componentes, a hemicelulose é o que possui maior suscetibilidade a ataques (mais reativo), por ser o componente mais exposto quando comparado a celulose e a lignina (podendo-se observar na Figura 2). Como discutido na secção 3.2.1.2, os polissacarídeos majoritários que compõem a hemicelulose variam de acordo com o tipo de biomassa.

Como o quiabo se encaixa no “grupo” de biomassas herbáceas (resíduos agrícolas), os polissacarídeos que estão presentes em maior quantidade são glucuronoarabionxilano e xiloglucano, logo, o processo pirolítico dependerá principalmente do comportamento térmico destes dois polissacarídeos. A complexidade em elucidar o processo de pirólise da hemicelulose se dá pela grande variedade de polissacarídeos que a compõem, que podem gerar uma infinidade de produtos intermediários, refletindo na grande variação dos valores de energia de ativação ao longo do processo de decomposição.

A pirólise da lignina é a mais complexa dentre todos os componentes já discutidos acima, e isso reflete nos valores de energia de ativação relacionados a sua completa termoconversão. Esta complexidade é associada a estrutura desse polímero: uma macromolécula aromática altamente irregular, constituída por unidades de fenilpropano (composto por um anel aromático e uma parte alifática (cadeia lateral de 3 átomos de carbono), unidas por ligações entre C-O-C e C-C (vide FTIR – 5.3.2) e que possuem diferentes teores de grupos alcoólicos e metoxílicos que se dá pela relação entre as diferentes unidades básicas que são derivadas do álcool p-cumarílico (forma a lignina p-hidroxifenila), álcool coniferílico (forma a lignina guaiacila) e o álcool sinapílico (forma a lignina siringila) as quais podem se ligar de diferentes formas e se diferem uma da outra de acordo com a quantidade de grupos metoxila ligados ao anel aromático.

Em se tratando do quiabo, que é uma biomassa herbácea, a composição da lignina se dá pela mistura das três possíveis unidades básicas citadas acima, justificando a grande variação de energia de ativação que ocorre durante todo o processo de termoconversão (Li, et al, 2015; Pandey & Kim, 2011). Dentre todos, a pectina é a que possui menor energia de ativação e a que está em menor quantidade na biomassa natural. Além disso, de acordo com os termogramas deconvoluídos, é o primeiro componente a ser decomposto durante a reação de pirólise, sendo também o que menos contribui para a formação de carvão

A Tabela 5 possui os valores de energia de ativação média de cada componente, sendo a celulose a que possui maior energia de ativação média (109,45 KJ mol⁻¹), provavelmente devido à parte cristalina da sua estrutura e a pectina é a que possui menor valor de energia de ativação média (37,38 KJ mol⁻¹).

Tabela 6: Energia de ativação média de cada componente, obtidas a partir do método de Friedman

| Componentes | Ea (KJ mol⁻¹) |
|--------------------|---------------------------------|
| Pectina | 37,38 |
| Hemicelulose | 87,75 |
| Celulose | 109,45 |
| Lignina | 86,66 |

Fonte: Próprio autor

5.3) Parte 3: Ensaios na unidade de Pirólise e o Tratamento do carvão com cloreto de zinco

5.3.1) Pirólise

Na Tabela 1 (sessão 4.4), resume-se as condições de pirólise das corridas de pirólise realizadas e os seus respectivos rendimentos de biocarvão.

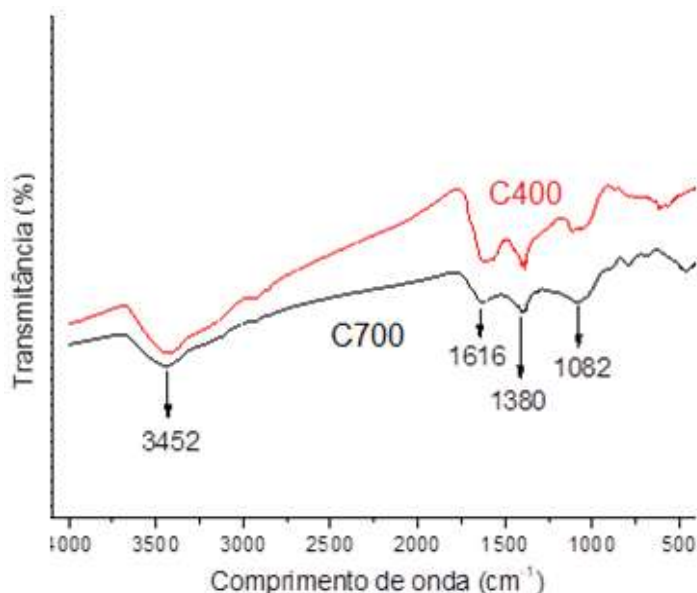
Dentre os resultados apresentados, na corrida número 1 e 2 percebeu-se que ao inserir 40 gramas de matéria prima no reator, mesmo aumentando o tempo de pirólise de 30 para 60 minutos, ainda havia biomassa “crua” no reator ao finalizar a corrida. Dessa forma, na corrida número 3 foi inserido apenas 30 gramas de matéria prima, resultando no melhor rendimento (48%) dentre todas as corridas. Para avaliar a influência da diminuição do tamanho das partículas no rendimento de carvão, na corrida número 4 utilizou-se a amostra Qn na granulometria de 60 mesh, havendo diminuição no rendimento. Apesar da diminuição do rendimento, ainda pode-se considerar um bom resultado, e a depender da aplicação (para processos adsorptivos, por exemplo), amostras com partículas menores podem favorecer o processo devido ao aumento da superfície de contato. Mas, demos preferência em continuar os estudos utilizando as condições da corrida 3 (a amostra foi nomeada C400), priorizando (neste caso) o melhor rendimento.

Ao analisar a deconvolução do termograma com $\beta = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 14) – taxa de aquecimento média utilizada em todas as corridas experimentais de pirólise, observa-se que na temperatura de 400°C ainda há lignina presente na amostra, o que foi confirmado com os resultados de TG/DTG e FTIR da amostra C400. Por isso, mesmo sabendo que haveria diminuição do rendimento, foi gerada uma amostra de carvão nas mesmas condições da corrida número 3, porém, na temperatura de 700°C , para que fosse feito um estudo comparativo da estrutura do carvão pirolisado na temperatura de 400°C (C400) e o carvão pirolisado na temperatura de 700°C (nomeado C700).

A partir daqui, foram realizados estudos comparativos entre as amostras C400 e C700.

5.3.2) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras C400 e C700

Figura 19: Resultados de FTIR das amostras C400 e C700



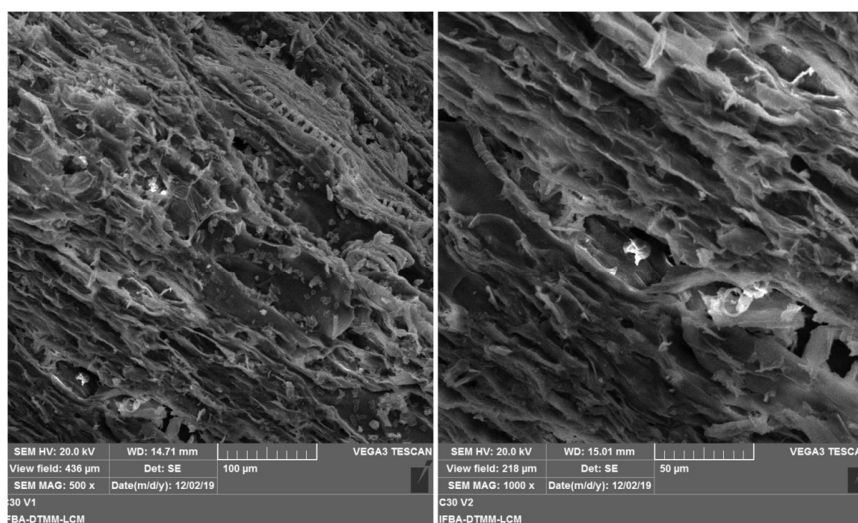
Fonte: Próprio autor

No FTIR das amostras C400 e C700 (Figura 19) há bandas em 1616 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , sendo na amostra C400 mais expressivas. Estas bandas podem estar associadas ao estiramento C=C de anéis aromáticos, os quais podem ser atribuídos à estrutura carbonácea do carvão formado e também, no caso da amostra C400, a presença da lignina (FERNANDES, SANTANA, *et al.*, 2013), visto que, é o biocomponente mais complexo da biomassa e que se decompõe na faixa de 400 a 700°C . A diminuição das bandas de 1616 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} na amostra C700 pode estar relacionada a completa decomposição da lignina no material, por isso, as bandas nesta mesma região na amostra C700 são atribuídas apenas aos anéis aromáticos que constituem o carvão. Na amostra C400 percebe-se que ainda há uma banda em 1020 cm^{-1} , a qual foi suprimida na amostra C700. Associa-se esta banda ao estiramento CO (Pavan, *et al.*, 2008; Farinela, *et al.*, 2007), o que consolida a ideia de que ainda há lignina na amostra C400, resultado este que corrobora com a análise do MEV destes materiais.

5.3.3) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

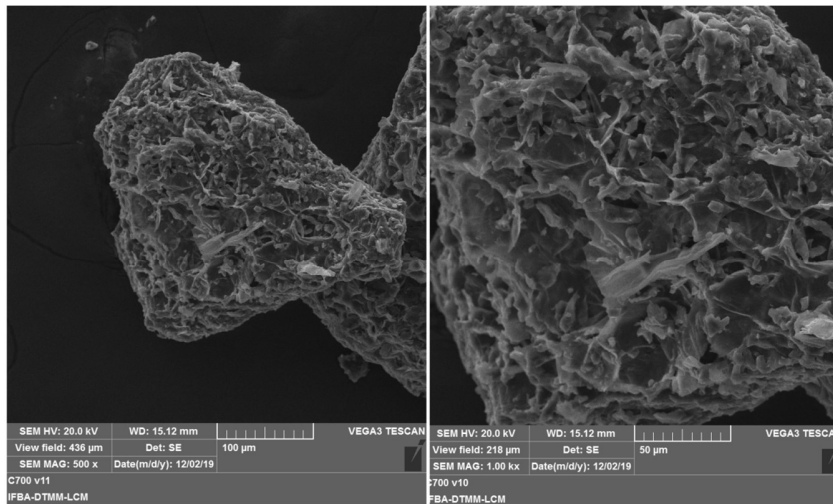
Nas micrografias apresentadas na Figura 20 referente as amostra C400 é possível observar uma superfície que aparentemente ainda é rica em fibras, provavelmente devido a não decomposição completa da lignina (Alonso, et al, 2012), visto que, é o componente mais complexo da biomassa precursora e que se decompõe numa faixa de temperatura de 400 – 700°C (vide Figura 14 – deconvolução de Fraser - Suzuki). Nas micrografias da amostra C700 (Figura 21) observa-se aumento nos poros da superfície do sólido e modificações na sua morfologia frente a amostra pirolisada a 400°C. A superfície adquiriu um aspecto mais rugoso e não se percebe mais a presença de fibras, o que sugere que a elevação da temperatura de 400°C para 700°C promoveu uma desordem energética favorecendo a decomposição completa dos biocomponentes majoritários da amostra Qn.

Figura 20: Micrografias da amostra C400.



Ampliação: 100 e 50 mm, respectivamente

Figura 21: Micrografias da amostra C700.

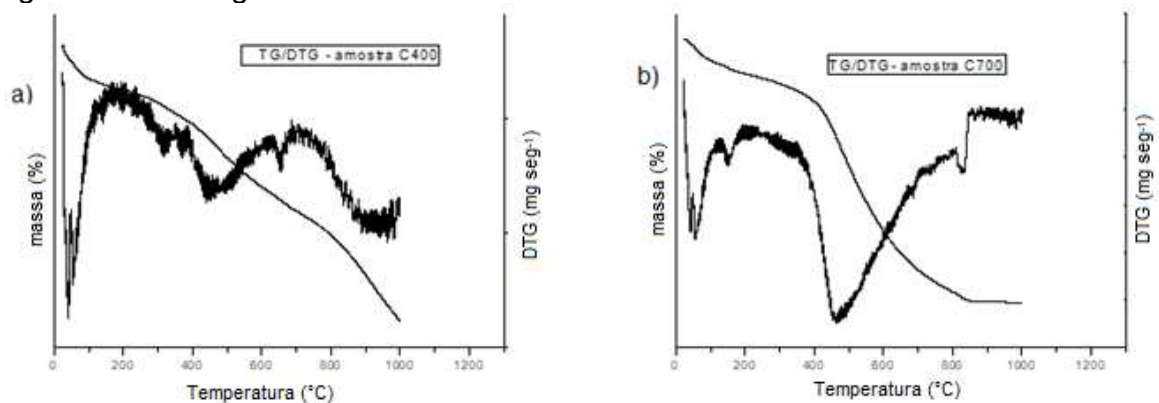


Ampliação: 100 e 50 mm, respectivamente

5.3.4) TG/DTG das amostras C400 e C700

Os termogramas da Figura 22 (a e b) apresentam os perfis de perda de massa com o aumento da temperatura das amostras C400 (a) e C700 (b), respectivamente. No termograma 22 (a) percebe-se quatro principais intervalos de perda de massa, resumidos na Tabela 6.

Figura 22: Termograma das amostras C400 e C700 .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Intervalos de perda de massa da amostra C400.

| Intervalos | Ti (°C) | Tf (°C) | Componente(s) atribuído(s) |
|-------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| 1 | 25 | 118 | Umidade |
| 2 | 250 | 387 | Celulose |
| 3 | 387 | 700 | Lignina |
| 4 | 743 | - | Resíduos carbonáceos |

Fonte: Próprio autor.

No intervalo 1 se refere, provavelmente, a perda de umidade, a qual provavelmente é proveniente do período em que a amostra esteve armazenada. É possível observar que este termograma corrobora com o FTIR apresentado na Figura 19, evidenciando que ainda há lignina (intervalo 3) na amostra C400, além de revelar que ainda há uma pequena quantidade de celulose (intervalo 2). O intervalo 4 é atribuído a decomposição dos resíduos carbonáceos, que se inicia na temperatura de 743°C, porém, não fica evidenciado a temperatura da completa decomposição, pois ocorre em temperaturas maiores que 1000°C.

No termograma da amostra C700 (termograma b), observa-se que há apenas dois intervalos de perda de massa relevantes, sendo o primeiro entre 24 e 128°C, atribuído à umidade e o segundo entre 380 e 805°C, o qual é atribuído a completa decomposição do carvão. Este resultado também corrobora com o resultado de FTIR da amostra C700 apresentado na Figura 19, que mostra que no processo de pirólise todos os componentes foram decompostos.

Apesar do segundo intervalo do termograma de C700 ser na mesma faixa de temperatura do intervalo 3 do termograma (a), sabe-se que, no caso da amostra C700 não é devido a presença da lignina na amostra, pois no termograma (a) percebe-se que a decomposição nessa faixa é mais lenta, justamente devido a decomposição da lignina. Como já discutido, se trata de um componente complexo. No termograma a decomposição ocorre de forma brusca e em um único estágio (desconsiderando a etapa que se refere à umidade) que permanece até a estabilidade, demonstrando que o carvão foi completamente decomposto.

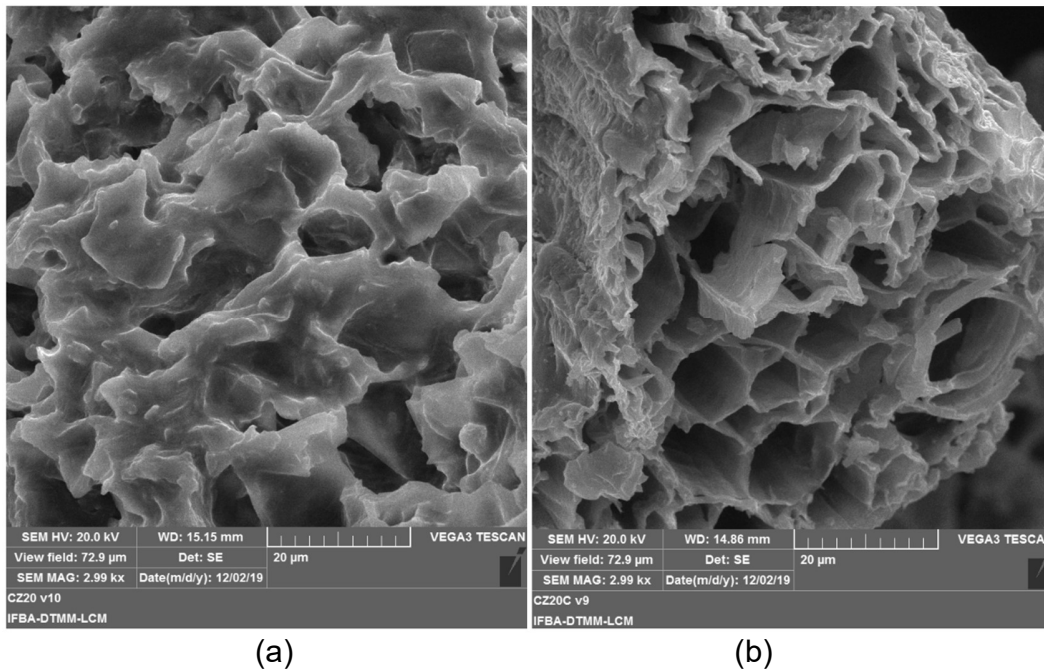
Apesar da amostra C700 apresentar melhor morfologia, no intuito de prezar pelo maior rendimento, submetemos a amostra C400 a um tratamento químico com cloreto de zinco 20%, pois, segundo Duan, et al (2019), há melhoras significativas na morfologia do material.

5.3.5) Tratamento químico da amostra C400 com cloreto de zinco

Como discutido na sessão 3.3.1, uma alternativa que pode ser utilizada para modificar a estrutura da amostra C400, é o tratamento químico. Para tanto foi realizado um ensaio da amostra C400 tratada com solução 20% (m/v) de cloreto de zinco, devido a sua capacidade de desidratação (por ser um ácido de Lewis) agindo na remoção de grupos funcionais pertencentes aos biocomponentes majoritários que não foram completamente decompostos no processo de pirólise, além de promover lixiviações na superfície do material conduzindo assim a modificações morfológicas (Duan, et al, 2019).

Essa amostra foi denominada CZ20. Antes de definir a massa do carvão, foram realizados os cálculos para determinar a massa do reagente necessária para preparar a solução, a partir desses cálculos, utilizou-se a proporção de 3:1 (m/m) para impregnação do cloreto de zinco no carvão. O carvão permaneceu em contato com a solução durante 10 minutos, numa potência de 300W. A vantagem da utilização do reator nesse processo é que há uma diminuição considerável do tempo do tratamento, visto que, normalmente esse processo demora 24 horas. A amostra tratada foi calcinada, gerando a amostra CZ20C.

Figura 23: Micrografias da amostra CZ20 sem calcinação (a) e calcinada (b).



Esse ensaio teve o objetivo de avaliar se houve modificações estruturais após a calcinação. Na micrografia sem a calcinação (Figura 23a) pode-se perceber que a amostra apresenta-se como "folhas de algas marinhas" e com bastante rugosidade e espaçamento enquanto que após calcinação (Figura 23b) a superfície passa a ser em "formas de cone" e organizada por camadas indicando que a presença do cloreto de zinco leva a modificações estruturais na superfície da biomassa.

5.4) PARTE 4: Testes de degradação rápida

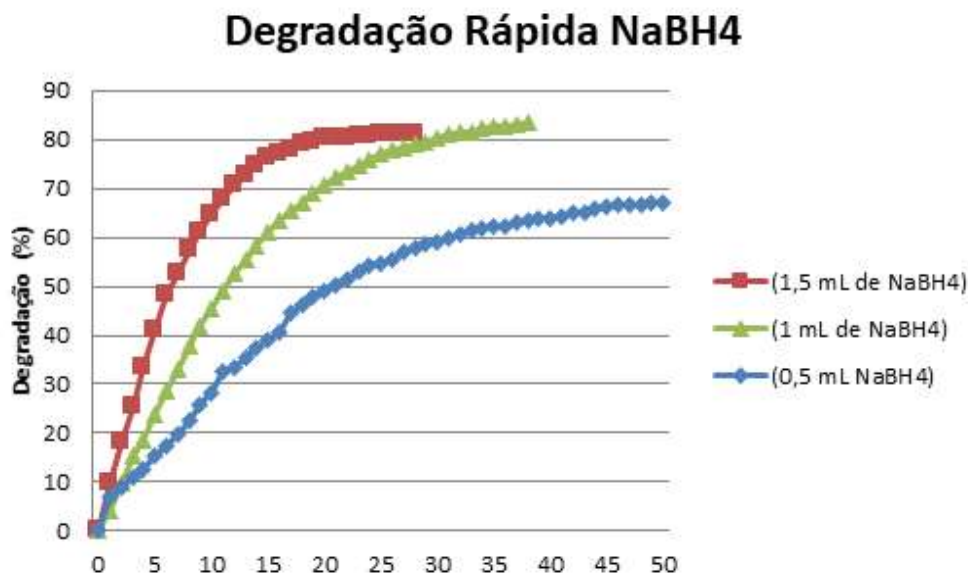
A reação química em questão ocorre a partir da redução do corante Cristal de violeta (CV) pelos íons borohidreto provenientes do borohidreto de sódio, que agem como fornecedores de elétrons. Inicialmente foram feitos testes empregando apenas o borohidreto de sódio e o corante CV, variando o volume de borohidreto no meio reacional (por consequência, diminuindo a quantidade de matéria). A Tabela 7 resume as concentrações e volumes de corante e de borohidreto de sódio utilizados nos testes.

Tabela 8: Relação entre as concentrações de borohidreto de sódio e cristal de violeta nos testes não catalisados.

| Teste | Volume de corante (mL) | Volume de NaBH ₄ (mL) | Concentração inicial de corante e NaBH ₄ (g L ⁻¹) |
|-------|------------------------|----------------------------------|--|
| 1 | 1,5 | 1,5 | 0,05 |
| 2 | 1,5 | 1 | 0,05 |
| 3 | 1,5 | 0,05 | 0,05 |

Fonte: Próprio autor

Figura 24: Gráfico que relaciona o percentual de degradação com o tempo, em função da variação de volume de NaBH₄.



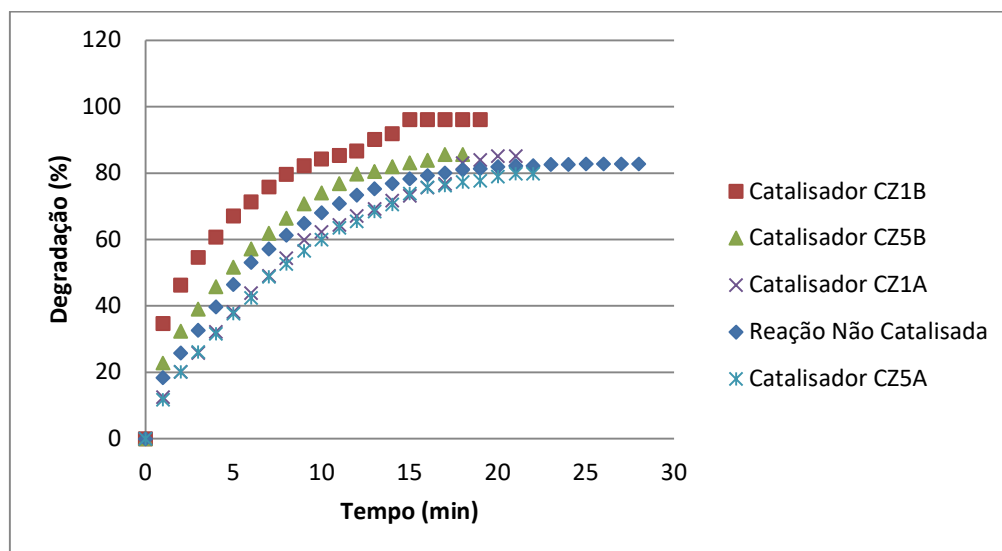
Fonte: Próprio autor

Os resultados expressos na Figura 24 indicaram que o percentual máximo de descoloração foi 83,86% em 25 minutos ao utilizar 1,5 mL da solução inicial. Além

disso, relacionando as concentrações do corante e borohidreto expressas na tabela 7 com o gráfico da figura 24, é possível perceber que o aumento da concentração do corante resulta num maior tempo de reação e a diminuição da quantidade de matéria de borohidreto no meio num menor percentual de descoloração.

As amostras CZ1A, CZ1B, CZ5A e CZ5B foram testadas como catalisadores na reação. O intuito da utilização dos catalisadores é para que eles atuem como retransmissores de elétrons, para acelerar a reação. Vale-se ressaltar que os testes catalíticos apresentados, utilizando-se biocarvão, são inéditos na literatura.

Figura 25: Gráfico que relaciona os percentuais de degradação com o tempo, das reações catalisadas frente a reação não catalisada.



Fonte: próprio autor

Tabela 9: Dados comparativos do desempenho da reação não catalisada e das reações catalisadas com relação ao tempo e percentual de descoloração do corante.

| Amostra | Degradação (%) | Tempo (min) | R ² |
|-------------------|----------------|-------------|----------------|
| NaBH ₄ | 82,86 | 25 | 0,9543** |
| CZ1B | 96,12 | 15 | 0,9811* |
| CZ5B | 85,61 | 17 | 0,9827* |
| CZ1A | 85,12 | 20 | 0,9921* |
| CZ5A | 80 | 21 | 0,9826* |

Fonte: Próprio autor

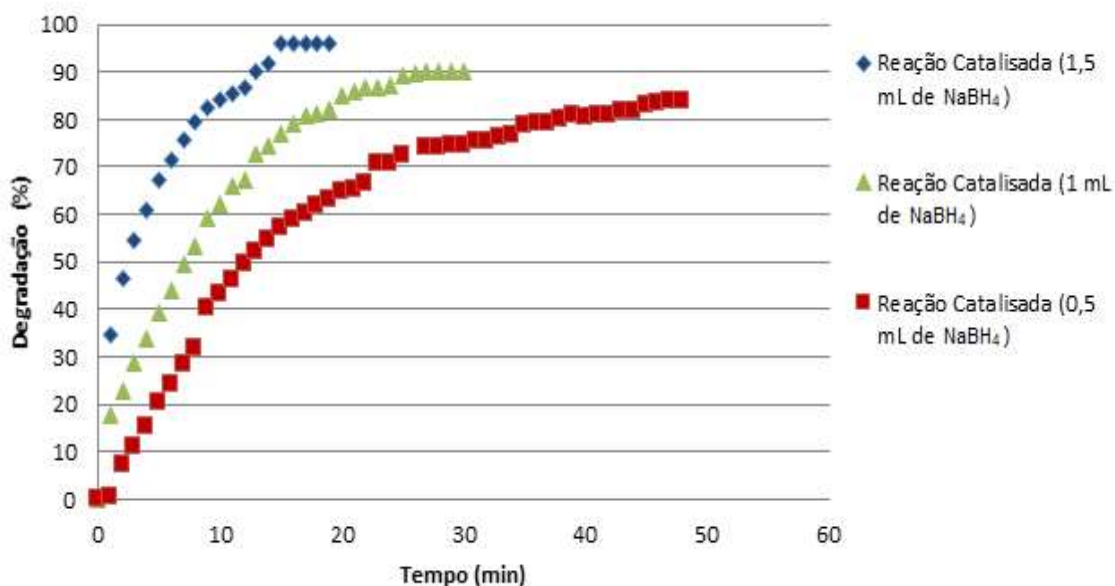
*Reação de primeira ordem

**Reação de segunda ordem

De acordo com análise do gráfico da figura 25, onde os dados estão resumidos na tabela 8, percebe-se que os catalisadores que ficaram mais tempo em contato com o cloreto de zinco (CZ1B e CZ5B) apresentaram bom desempenho catalítico. Já ao analisar as amostras CZ1A e CZ5A, observa-se que os resultados não foram satisfatórios e se apresentaram parecidos com a reação não catalisada. Por isso, é possível inferir que durante o processo de impregnação, o tempo de contato de 10 minutos foi suficiente para que parte dos íons Zn^{2+} fossem adsorvidos pelo carvão, justificando-se os melhores resultados apresentados pelos catalisadores CZ1B e CZ5B, além de permitir concluir que a maior quantidade de zinco utilizada na impregnação foi o que garantiu o melhor desempenho da amostra CZ1B frente a CZ5B. Ao analisar a ordem de reação, percebe-se que todas as reações com a presença dos catalisadores foram de primeira ordem, o que pode ter ocorrido devido a adsorção do corante durante o processo, fazendo com que as amostras que tiveram bons desempenhos catalíticos pudessem aumentar o tempo de contato entre o corante e o zinco metálico (formado no momento em que o borohidreto entra em contato com os íons Zn^{2+} presentes no carvão).

Foram realizados testes com o melhor catalisador (CZ1B), variando o volume de borohidreto no meio. Os resultados estão expressos no gráfico 26. Os resultados do teste inicial (figura 24), foram diretamente comparados com os dados apresentados no gráfico da figura 26, os quais estão apresentados na tabela 9.

Figura 26: Gráfico que relaciona o percentual de degradação com o tempo na presença dos catalisadores da amostra CZ1B.



Fonte: Próprio autor

Ao analisar o gráfico 26, percebe-se que ao diminuir a quantidade dos íons borohidreto no meio, a reação se torna mais lenta. Como já explicitado, a reação de descoloração depende da redução do corante, a qual ocorre por meio da transferência de elétrons dos íons borohidreto para o corante. Dessa forma, quando se tem maior quantidade de íons borohidreto no meio, a descoloração ocorre mais rapidamente. É possível visualizar através do gráfico um comportamento similar do processo de descoloração nos três casos, porém ocorrem em tempos diferentes. Ao diminuir a quantidade do borohidreto no meio, o percentual de descoloração também diminui, pois há menos íons borohidreto, os quais são os responsáveis pela descoloração. O aumento do percentual de descoloração e a diminuição do tempo ao utilizar o catalisador CZ1B evidencia o aumento da velocidade de transporte de elétrons pelo catalisador, promovendo a redução do corante em menor tempo. Os resultados podem ser melhor comparados na Tabela 9.

Tabela 10: Relação entre percentuais e tempos de degradação ao variar o volume de borohidreto, na presença do catalisador CZ1B.

| Volume de NaBH₄ | Reação não catalisada | | Reação catalisada | |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | Degradação (%) | Tempo (min) | Degradação (%) | Tempo (min) |
| 1,5 | 81,05 | 25 | 96,12 | 15 |
| 1 | 83,86 | 37 | 88,64 | 26 |
| 0,5 | 65,71 | 49 | 83,5 | 45 |

Fonte: Próprio autor

6) Considerações Finais

A geração de carvão a partir da pirólise lenta dos resíduos da *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench se mostrou favorável, obtendo-se bons rendimentos e indicando que a amostra C400 foi a mais favorável, e as melhores condições de reação na unidade de pirólise foram: $T=400^{\circ}\text{C}$, $t=60$ minutos, $\beta= 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, granulometria de 30 mesh, vazão de $\text{N}_2(\text{g})$ 200 ml min^{-1} e massa 30 g, resultando num rendimento de 48% de biocarvão. Ainda com relação a pirólise, avaliou-se que a temperatura de pirólise de 700°C pode promover a completa termoconversão da biomassa, porém, reduzindo o rendimento de biocarvão. Nesse sentido optou-se por temperaturas mais baixas para evitar consumo de energia durante a reação;

A partir da caracterização da biomassa foi possível confirmar a composição lignocelulósica dos bioconstituintes majoritários, sendo um único constituinte de fase cristalina (celulose do tipo I). Quanto ao teor de cinzas concluímos que a biomassa está dentro do limite adequado para geração de carvão.

A partir da deconvolução de Fraser – Suzuki empregada nas diferentes taxas de aquecimento, foi possível avaliar a energia de ativação aparente de cada componente majoritário, obtendo-se os valores: 37,38; 87,75; 109,45 e 86,66 KJ mol^{-1} para a pectina, hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. Através do estudo cinético percebeu-se que a celulose é o único componente que segue o princípio da isoconversionalidade, apresentando energia de ativação mais constante durante o processo de termoconversão e atribui-se esse indicativo a sua cristalinidade;

Dentre as amostras aplicadas como catalisadores da reação de descoloração do corante cristal de violeta, as amostras CZ1B e CZ5B apresentaram bons desempenhos, indicando que o tempo de impregnação de 5 minutos (amostra CZ1A e CZ5A) se mostrou insuficiente para os fins desejados.

7) Perspectivas futuras

- Realizar análise de Redução a Temperatura Programada (TPR) nas amostras tratadas com cloreto de zinco (antes e depois de ser aplicado como catalisador);
- Avaliar as propriedades texturais dos catalisadores (área superficial específica e porosidade) para o emprego desse material como suporte catalítico ou catalisador mássico para reações específicas.
- Analisar as propriedades texturais (área superficial específica e porosidade) das amostras CZ20 e CZ20C.

8) Referências

ALZORI, R.; ZAMANHURI, N.; OSMAN, M. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto NaOH-treated rambutan peel. **Engineer & Industrial Applications Colloquium**, p. 92-97, 2012. Acesso em: 2019.

ASTM, E. Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis. **Annual Book of ASTM Standards**, v. v.11, p. 1757, 2003.

AURANGZAIB, M. et al. Compositional differences among upland and lowland switchgrass ecotypes grown as a bioenergy feedstock crop. **Biomass and Bioenergy**, v. 87, p. 169-177, 2016.

AURANGZAIB, M. et al. Compositional differences among upland and lowland switchgrass ecotypes grown as a bioenergy feedstock crop. **Biomass Bioenerg.**, n. 87, p. 169-177, 2016.

BISWAS, A. K. et al. Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1849-1854, 2011.

BIZZO, H. R. . M. A. . H. C. . & R. C. M. et al. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares, p. 588 - 594, 2009.

BRASIL. **Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS**. [S.l.]. 2010.

BRASIL, L. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2010.

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

CAI, J. et al. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1331-1340, 2013.

CARVALHO, M. S.; VIRGENS, C. F. Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatica* Aubl.: Physico - chemical evaluation and characterization. **Microchemical Journal**, v. 143, p. 410 - 415, 2018.

CASTRO, J. D. S.; DAS VIRGENS, C. F. Thermal decomposition of *Nephelium lappaceum* L. peel: CASTRO, João Daniel S.; DAS VIRGENS, Cesário F. Thermal decomposition of *Nephelium lappaceum* L. peel: Influence of chemical pretreatment and evaluation of pseudo-components by Fraser-Suzuki function. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 2019.

CEPELIOGULLARA, O.; PUTUN, A. E. Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass plastic mixtures in a fixed-bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 363-374, 2014.

CHEICK MOINE, E. et al. Multistep process kinetics of the non-isothermal pyrolysis of Moroccan Rif oil shale. **Energy**, v. 115, p. 931-941, 2016.

CHEN, D. et al. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. **Fuel**, v. 159, p. 27-32, 2015.

CHEN, X. L. et al. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw. **Carbohydr Polym**, v. 85, p. 245-250, 2011.

CHENG, Z. et al. Applicability of Fraser-Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic Biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 2, 2015.

CHEVAL, N. et al. Polyamide 66 microspheres metallised with in situ synthesised nanoparticles for catalytic application. **Nanoscale Research Letters**, 2012.

CRIADO, J. M. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochim**, v. 520, p. 1-19, 2011.

DA CUNHA, G. G.; PEREIRA, N. C.; VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 178-186, 2016.

DA MOTA, W. F.; FINGER, F. L.; DA SILVA, D. J. H. Caracterização físico-química de frutos de quatro cultivares de quiabo. **Hortic. bras**, v. 23, n. 3, 2005.

DA MOTA, W.; FINGER, F. L.; CASALI, V. W. D. Olericultura: melhoramento genético do quiabeiro., Viçosa: UFV, Departamento de Fitotecnia, p. 144, 2000.

DI BLASE, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40, p. 287-303, 1997.

DUAN, X. L. et al. Removal of elemental mercury using large surface area microporous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. **Fuel**, v. 239, p. 830-840, 2019.

DUN, W. et al. Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 10, p. 5823 - 5830, 2013.

FAN, S. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: kinetics,

isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 432-441, 2016.

FARINELA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential bisorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1940-1946, 2007.

FERNANDES, F. H. A. et al. Thermal characterization of dried extract of medicinal plant by DSC and analytical techniques. **Therm. Anal. Calorim.**, v. 113, p. 443-447, 2013.

FRANÇOIS, X. C.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the product obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

FRASER, R. D. B.; SUZUKI, E. Resolution of overlapping absorption bands by least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 1770-1773, 1966.

FRIEDMAN, H. L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 7, n. 1, p. 41-46, 1969.

GANAPURAM, B. R. et al. Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmali malabarica gum. **International Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 215-222, 2015.

GIRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresour Technol**, v. 101, p. 4775-4800, 2010.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable Sustainable Energy Rev**, v. 12, p. 504-517, 2008.

HABIBI, Y.; LÚCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chem Rev**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HAJI, A. G. et al. Characterization of activated carbon produced from urban organic waste. **International Journal of Science and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 89-94, 2013.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KIM, D. Y. et al. Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. **Holzforschung**, v. 55, p. 521-524, 2001.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 199, p. 42 - 48, 2016.

KJONIKSEN, A. L.; HIORTH, M.; NYSTROM, B. Association under shear flow in aqueous solutions of pectin. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 761-770, 2005.

KUMAR, R. et al. Evaluation of Abelmoschus Esculentus mucilage as suspending agent in paracetamol suspension. **Int J Pharm Tech Res**, p. 658 - 665, 2009.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable Sustainable Energy Rev**, v. 34, p. 491-500, 2014.

LEE, D. Composition of herbaceous biomass feedstocks, 2007.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific Word Journal**, 2014.

LI, C. Z. et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 11559-11624, 2015.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects. **Prog Energy Combust Sci**, v. 38, p. 449-467, 2012.

LIN, H. et al. Structural evolution of chars from biomass components pyrolysis in a xenon lamp radiation reactor. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 232-237, 2016.

LIU, G. et al. General indicator for techno-economic assessment of renewable energy resources. **Energy Conversion and management**, v. 156, p. 416-426, 2018.

MAHADEVAN, H. A pilot level approach to remove anionic species from industrial effluents using a novel carbonate-steam pyrolysed activated charcoal system. **Advanced Power Technology**, v. 30, n. 1, p. 98-110, 2019.

MAQUEDA-PEREZ, L. A. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochim. Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

MARYAMI, M. et al. Preparation of the Ag/RGO nanocomposite by seed of *Abutilon hirtum* leaf extract: a recoverable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 46, p. 21236-21245, 2016.

MAZEAU, K.; HEUX, L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structure of cellulose. **J Phys Chem B**, v. 55, p. 2394-2403, 2003.

MICHAELIS. **Portuguesa, Dicionário Michaelis da Língua**. São Paulo: Editora Melhoramentos, 2009. Disponível em:>

MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource**, v. 169, p. 614-621, 2014.

MOHAN, D. et al. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

MOTA, A. M. A. et al. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. **Revista GEINTEC- Gestão, Inovação e Tecnologias**, p. 2511-2525, 2015.

NEUPANE, S. et al. PuEffect of torrefaction on biomass structure and hydrocarbon production from fast pyrolysis. **Green Chemistry**, v. 17, p. 2406-2417, 2015.

NJOKU, V. O.; FOO, K. Y. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, **250**, 198-204., p. 198-204., 2014.

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, p. 29-41, 2011.

PARK, J. et al. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 63-70, 2014.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of hazardous materials.**, v. 150, n. 3, p. 703-712, 2008.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

POLETTO, M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. Natie cellulose: strucure, caracteriztion and thermal properties. **Materials**, v. 7, p. 6105-6119, 2014.

RAGAUSKAS, A. J. et al. From wood to fuels: integrating biofuels ad pulp production. **Ind Biotechnol**, v. 2, p. 55-65, 2006.

REN21. **Renewables 2016 Global Status Report**. [S.I.]. 2016.

SABITHA, V. et al. Antidiabetic and antihyperlipidemic potential of *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench. in streptozotocin-induced diabetic rats. **J Pharm Bioallied Sci** **3**, p. 397 - 402, 2011.

SANCHEZ-JIMÉNEZ , P. E. et al. Generalized kinetic master plots for the thermal degradation of polymers following a random scission mechanism. **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 7868-7876, 2010.

SANTANA, A. et al. Removal of mercury (II) ions in aqueous solution using *Pachira aquatica* Aubl bark biomass: kinetics and adsorption equilibrium studies.. **Environ Monit**, p. 188 - 293, 2016.

SENGKHAMPARN, N. et al. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 35-41, 2010.

SHEN, J. Removal of Tetrabromobisphenol A by adsorption on pinecone-derived activated charcoals: Synchrotron FTIR, kinetics and surface functionality analyses. **Bioresource technology**, v. 247, p. 812-820, 2018.

SUNILSON, J. et al. Antioxidant and hepatoprotective effect of hibiscus *esculentus* roots. **Int J Green Pharm**, p. 200 - 203, 2008.

VAIBHAV , D.; THALLADA , B. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 119, p. 695-716, 2018.

VERDUGO, A. S.; GOOS, E.; GARCIA, N. H. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 360-371, 2015.

VORWERK, S.; SOMERVILLE, S.; SOMERVILLE, C. The role of plant cell wall polysaccharide coposition in disease resistance. **Trends Plant Sci**, v. 9, p. 203-209, 2004.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, v. 590, p. 1-23, 2014.

WANG, H. et al. Effect of acid steam explosion, and size reduction pretreatments on bio-oil production from sweetgum, switchgrass and corn stover. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 167, p. 285, 2012.

WILLIAMS, C. L. et al. Sources of biomass feedstock variability and potential impact on biofuels production. **Bioenerg**, n. 9, p. 1-14, 2016.

XUE, Q. et al. Biomass composition of perennial grasses for biofuel production in Northe Dakota, USA. **Biofuels**, p. 515-528, 2011.

ZDRAVKOVIC, J. D. et al. Thermal stability and degradation of binuclear hexaaua-bis(ethylenediamine)-(2-pyromellitato) dinickel (II) tetrahydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1715-1726, 2016.

ZHAO, Y. et al. Adsorptive interaction of cationic pharmaceuticals on activated charcoal: Experimental determination and QSAR modelling. **Journal of hazardous materials**, v. 360, p. 529-535, 2018.

ZHOU, X.; MABON, R.; BROADBELT, L. J. A critical review on hemicellulose pyrolysis. **Energy Technol**, 2016.

9) Apêndice

Trabalhos apresentados em congresso durante o período do mestrado

ENCAT (Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro Oeste) – 2018

Caracterização e reaproveitamento dos resíduos de *Abelmoschus Esculentus (L.) Moench* para geração de carvão através da pirólise lenta.

Resumo:

O reaproveitamento do quiabo duro (*Abelmoschus Esculentus (L.) Moench*), deve-se ao fato do mesmo não ser empregado na culinária. Visando dar um fim específico a este resíduo, esse trabalho propõe avaliar a sua composição pelas técnicas de FTIR e TG para geração de um carvão potencialmente energético empregando a pirólise lenta em atmosfera inerte de nitrogênio como vetor de conversão. As caracterizações evidenciam uma composição rica em lignina hemicelulose e celulose e que na temperatura de 700°C tem-se a formação do material carbonáceo. A avaliação do rendimento do carvão foi realizado na unidade de pirólise na temperatura de 400° C, correspondendo a decomposição da celulose e obtendo 37% de rendimento de carvão.

Palavras-chave: Biomassa, pirólise, carvão.

ABSTRACT - The reuse of hard okra (*Abelmoschus Esculentus (L.) Moench*) it is due to the fact that it is not used in cooking. In order to give a specific end to this residue, this work proposes to evaluate its composition by the techniques of FTIR and TG for the generation of a potentially energetic coal using the slow pyrolysis in inert atmosphere of nitrogen as conversion vector. The characterization evidences a composition rich in lignin hemicellulose and cellulose and that at the temperature of 700°C the formation of the carbonaceous material takes place. The evaluation of the

yield of the coal was carried out in the pyrolysis unit at a temperature of 400°C, corresponding to the decomposition of the cellulose and obtaining 37% of coal yield.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, Coal.

Introdução

Na Bahia o quiabo é muito apreciado na culinária em pratos como caruru e quiabada. Contudo, é utilizado na culinária apenas antes da maturação, pois, próximo à maturação endurece e perde a sua utilidade, sendo então descartado, gerando acúmulos de resíduos sólidos (1). Neste trabalho, o quiabo duro foi caracterizado e transformado em carvão, através da pirólise lenta em leito fixo, a fim de se gerar um possível suporte de materiais para serem aplicados em processos oxidativos avançados (POA), especificamente a reação de Fenton.

Experimental

*Tratamento da biomassa *Abelmoschus Esculentus* (L.) Moench (Qn)*

O quiabo duro utilizado foi adquirido em feiras da cidade de Salvador – BA e lavado abundantemente com água de torneira para remoção de impurezas e resíduos sólidos que poderiam se agregar ao material. Em seguida foi feita nova lavagem com água ultra pura sucessivas vezes garantindo assim a limpeza do sólido. Posteriormente foi seco em estufa a 373 K por 24 horas, moído em moinho de facas e tamisado em 30 mesh gerando o sólido de coloração verde escuro e de boa granulometria.

Geração do carvão

O sólido gerado foi submetido a pirólise lenta, em leito fixo, durante 30 minutos, a 400°C, em atmosfera inerte (N₂). Utilizou-se em cada corrida experimental 50g da amostra na granulometria de 30 mesh.

Resultados e Discussão

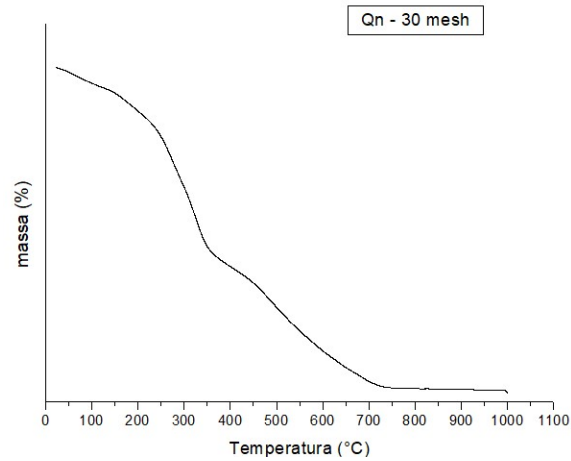


Figura 1. TG da Amostra Qn.

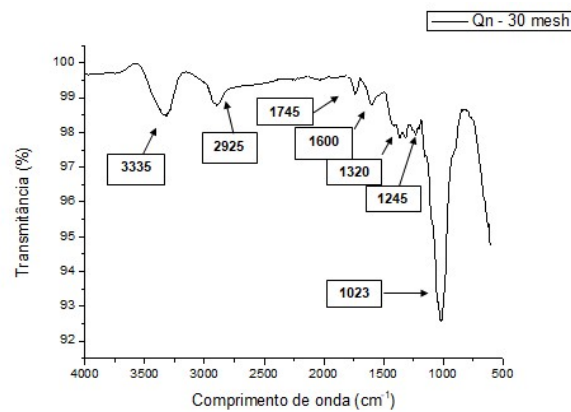


Figura 2. FTIR da Amostra Qn.

A figura 1 mostra o termograma da amostra Qn, que apresenta três eventos principais. O primeiro ocorre de 25°C até aproximadamente 150°C e é atribuído a perda de água e possíveis voláteis (2). O segundo evento mostra uma perda de massa bem acentuada, que ocorre entre as temperaturas de 225°C e 350°C e pode

ser atribuída a degradação da hemicelulose, pectina e parte da degradação da celulose. O terceiro e último evento de perda de massa relevante se encontra entre as temperaturas de 350°C e 460°C e deve-se a decomposição do que restou da celulose e total da lignina presente na amostra (3,4). A partir da temperatura de 450°C até aproximadamente 700°C, ocorre a degradação do resíduo carbonoso que restou das decomposições (2).

A figura 2 mostra o resultado de FTIR para a amostra Qn. A banda de 3335 cm^{-1} , é atribuída a deformação axial do O-H, que deve-se a presença de grupos álcoois, fenóis, enóis e ácidos carboxílicos, que podem ser provenientes dos biopolímeros majoritários presentes na amostra: celulose, hemicelulose, lignina e pectina; há também banda à 2925 cm^{-1} , atribuída ao estiramento CH_2 ; 1745 cm^{-1} vinculado a estiramento C=O, do biopolímero hemicelulose e juntamente com a banda de 1600 cm^{-1} indica a presença de estiramento C=O presente na estrutura da pectina; A banda a 1245 cm^{-1} , está vinculada ao estiramento CO, atribuído a presença de hemicelulose e lignina; e por último bandas à 1023 e 1320 cm^{-1} , vinculados a estiramento CO, devido à presença de lignina (5,6).

Após a análise dos resultados de TG e FTIR, foi evidenciado que o quiabo duro é um material lignocelulósico. Desta forma, optou-se por realizar a pirólise deste material, pois a lignina, um dos componentes presentes na amostra, é o principal contribuinte para geração de carvão em processos pirolíticos que utilizam biomassa como matéria prima (7), e isso deve-se a estrutura complexa da lignina, que consiste de redes de ligações cruzadas, ligando moléculas aromáticas de difíceis decomposições (8). No processo de pirólise realizado, foi obtido um rendimento de 37% de carvão.

Conclusões

Após a realização do TG e FTIR ficou evidenciado que o quiabo duro é de fato um material lignocelulósico. Os rendimentos obtidos através das corridas de pirólise demonstraram que o quiabo duro é um bom material para geração de carvão, podendo ainda, após a ativação deste, gerar produtos de alto valor agregado, tornando-o promissor para geração de suportes catalíticos.

Agradecimentos

A CAPES, pelo apoio financeiro, e ao PGQA, pela infraestrutura.

Referências

1. VIEIRA, Gláucia Eliza Gama et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, 2014.
2. Ordóñez, Y. J. R.; TANNOUS,. Estudo Cinético da Pirólise de Biomassas Mediante o Método das Reações Paralelas Independentes. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2014.
3. Francis, T. E. Biomass Processing and Technology. New York:j.evans srl, 2015
4. PARPARIT, E. et al. Pyrolysis behaviors of various biomasses. Polymer Degradation and Stability, Izmir, Turkey, n. 100, p. 1 a 9, January 2014. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.005>.
5. PASTORE, Tereza Cristina Monteiro et al. Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT) Effect of artificial weathering on tropical woods monitored by infrared spectroscopy (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2071-2075, 2008.
6. DE SOUSA, André LN et al. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA PECTINA DO MELÃO CAIPIRA (Cucumis melo VAR. ACIDULUS). **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 554-560, 2018.
7. MULEY, P. D. et al. A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. Energy Conversion and Management Baton Rouge, n. 117, p. 273–280, 2016. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.041>.
8. STEFANIDIS, S. et al. Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. Biomass and Bioenergy, Thessaloniki, n. 3, p. 105 e 115, September 2015. ISSN 0961-9534.

CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise (setembro de 2019)

Degradação rápida do corante cristal de violeta a partir do carvão ativado da biomassa *Abelmoschus Esculentus (L) Moench* dopado com zinco

Igor Antunes Silva Barbosa^{1*} (PG), Cesário Francisco das Virgens¹ (PQ)

¹Programa de Pós- Graduação em Química Aplicada, ¹Departamento de Ciências Exatas e da Terra – *Campus I*, Universidade do Estado da Bahia- UNEB

*E-mail: igorantunes.18@gmail.com

RESUMO - A biomassa *Abelmoschus Esculentus (L.) Moench*, popularmente chamada de quiabo, é um alimento que gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, pois antes de ser comprado passa por um processo de escolha devido ao amargor que causa na comida depois de maduro. Desta forma, este trabalho propõe a geração de carvão a partir dessa biomassa, empregando a pirólise lenta como processo de conversão, empregando um reator de leito fixo, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Foi realizado um estudo a respeito das melhores condições de pirólise, considerando-se tamanho de partícula, temperatura e tempo de pirólise, obtendo-se 48% de rendimento realizando o processo à 400°C, granulometria de 30 mesh e taxa de aquecimento médio de 4°C min⁻¹. Para ativação do carvão foi utilizado como agente ativador o cloreto de zinco e o processo foi realizado em um reator de microondas (CEM Discover), em diferentes proporções e tempo de ativação (5 e 10 minutos), diminuindo consideravelmente o tempo de ativação, quando comparado com os processos de ativação já existentes. O material gerado foi diretamente utilizado (sem remover agente ativador) como catalisador em testes de degradação rápida do corante cristal de violeta por um agente redutor (NaBH₄) sem passar por nenhum tratamento, obtendo-se um percentual máximo de 96% de degradação

Palavras-chave: pirólise; carvão ativado; degradação rápida; corante.

Introdução

A Bahia é o maior produtor de quiabo da região Nordeste, e este produto é muito apreciado na culinária em pratos como caruru e quiabada. Contudo, o quiabo é utilizado na culinária apenas antes da maturação, pois, próximo à maturação endurece e perde a sua utilidade, sendo então descartado, gerando acúmulos de resíduos sólidos.

A pirólise é um processo de conversão termoquímica que transforma a matéria prima em diversos produtos de maior valor agregado (sólidos, líquidos e gasosos) (1). O produto sólido (carvão), na sua grande maioria requer que o mesmo passe por um processo de ativação, permitindo que haja melhora nas suas propriedades texturais (área superficial específica e porosidade) garantindo assim o seu emprego enquanto suporte catalítico e/ou catalisador mássico. Conhecendo os grupos presentes na superfície do carvão ativado pode-se ainda potencializa-lo como um material versátil, por exemplo como material adsorvivo no tratamento de águas residuais na remoção de metais pesados (1). Essa ativação química, proporciona ao material melhores propriedades texturais quando comparada a ativação física, porém, esse processo faz o uso de reagentes químicos, tornando-o menos atrativo devido a dificuldade de remoção do agente ativador (2). Dessa forma, este trabalho propõe ativar o carvão em um reator de microondas levando em consideração o emprego de um agente ativador de baixo custo (cloreto de zinco) bem como diminuir o tempo de ativação quando comparado aos métodos tradicionais de ativação, e assim, empregar este material na reação de degradação rápida do corante cristal de violeta tendo como agente redutor o boridreto de sódio para a formação de sítios ativos no material.

Experimental

*Pirólise lenta da biomassa *Abelmoschus Esculentus* (L.) Moench*

A biomassa *Abelmoschus Esculentus* (L.) Moench- quiabo foi lavada, seca e tamisada, submetida à pirólise lenta em leito fixo e sob atmosfera inerte de nitrogênio. As corridas experimentais foram realizadas variando granulometria (30 mesh e 60 mesh), temperatura (400 e 450°C) e tempo (30 e 60 minutos).

Tratamento do carvão gerado

O tratamento foi realizado em um reator de microondas (CEM Discover) numa potência de 300W, variando o tempo (5 e 10 minutos) e com a utilização de um reagente químico (cloreto de zinco). As proporções entre carvão e o reagente foram 1:1 e 1:0,5 (m/m) respectivamente. Foram geradas quatro amostras: CZ1A, CZ1B, CZ5A e CZ5B, onde os números 1 e 5 se referem à massa de zinco utilizada no processo: 1= 1 grama e 5 = 0,5g e as letras A e B significam os tempos de 5 minutos e 10 minutos de ativação, respectivamente.

Testes da degradação do corante Cristal de Violeta

Inicialmente foi realizado um estudo apenas com o agente redutor e o corante, variando o volume em 1,5; 1,0; e 0,5 mL do agente redutor empregando um espectrofotometro (Femto 600s) as alíquotas foram retiradas de uma solução de mesma concentração), para avaliar a degradação realizada, variando a quantidade de matéria no meio. Em seguida os testes foram conduzidos no espectrofotômetro, utilizando-se 0,0050g dos catalisadores e com as concentrações do corante e NaBH₄ (l) de 50 mg L⁻¹ e 0,05 g L⁻¹, respectivamente. Às absorbâncias foram anotadas em intervalos de tempo de um minuto, até nenhuma variação das medidas, dando o indicativo que a reação havia sido finalizada. Posteriormente, realizou-se ensaios com os catalisadores a fim de se avaliar a eficiência destes frente a descoloração do corante. Os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar o percentual de adsorção e garantir que estava ocorrendo a degradação do corante

Resultados e Discussão

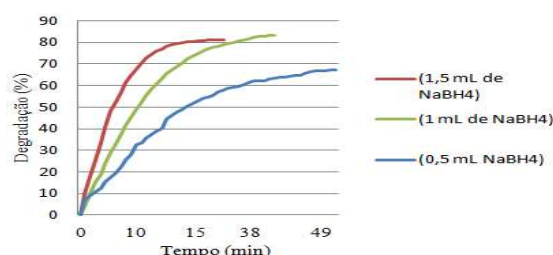


Figura 1. Gráfico referente à relação da quantidade de NaBH_4 e o tempo de descoloração do Cristal de violeta

Tabela 1. Dados comparativos das reações de descoloração que ocorreu com e sem a utilização dos catalisadores

| AMOSTRA | DEGRADAÇÃO MÁXIMA (%) | TEMPO (MIN) |
|-------------------------|------------------------------|--------------------|
| NABH₄ | 83,86 | 25 |
| CZ1B | 96,12 | 15 |
| CZ5B | 85,61 | 17 |
| CZ1A | 85,12 | 20 |
| CZ5A | 80,00 | 21 |

Nos testes de degradação do corante Cristal de Violeta, que utilizou-se apenas o agente redutor (NaBH_4), o percentual máximo de descoloração foi 83,86% em 25 minutos ao utilizar 1,5 mL da solução inicial, como pode-se evidenciar no gráfico 1. Pode-se observar que a melhor degradação se dá com o volume de 1,5 mL de NaBH_4 resultando num percentual de 96% de degradação em 15 minutos indicando que dentro dos catalisadores empregados o que foi mais promissor foi o CZ1B e pode-se atribuir a provável maior quantidade de zinco na sua estrutura. Este resultado se deve pela provável maior quantidade de zinco na sua estrutura, devido a maior quantidade de cloreto de zinco utilizado na ativação (1g) e o maior tempo (10 minutos).

Conclusões

Durante o estudo de pirólise, foi avaliado que a granulometria, tempo de pirólise e a temperatura são fatores que influenciam no rendimento do produto sólido (carvão), sendo a temperatura de 400°C, a granulometria de 30 mesh e o tempo de 1 hora considerados os ideais para geração de carvão a partir da biomassa utilizada, obtendo-se 48% de rendimento. Todos os catalisadores gerados apresentaram boa atividade catalítica frente à reação de descoloração do corante cristal de violeta pelo

borohidreto de sódio, sendo o CZ1B o que apresentou melhor desempenho frente aos demais.

Agradecimentos

A UNEB e ao PGQA pela estrutura e a CAPES pela bolsa concedida

Referências

1. P Muley. D. et al. Energy Conversion and Management Baton Rouge, **2016**, 117, 273–280.
2. A. Spagnoli.; D. Giannakoudakis; S. Bashkova. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 465-471, 2017. TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.

CBRATEC – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – (05 a 07/04/2020)

ESTUDO CINÉTICO DA GERAÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE LENTA DA BIOMASSA *ABELMOSCHUS ESCULENTUS (L.) MOENCH.*

Igor Antunes Silva Barbosa¹ (PG), Cesário Francisco das Virgens¹ (PQ)

¹Programa de Pós – Graduação em Química Aplicada, ¹Departamento de Ciências Exatas e da Terra – *Campus I*, Universidade do Estado da Bahia- UNEB

O termo biomassa pode ser definido como toda matéria orgânica que é gerada através de um processo biológico (induzido ou espontâneo), além de ser o único recurso carbonáceo renovável com potencial para produzir energia na forma de calor, eletricidade, combustíveis, produtos químicos, dentre outras aplicações. Desta forma, visando o reaproveitamento dos resíduos gerados pelo quiabo (*Abelmoschus esculentus (L.) Moench*), que é um alimento bastante utilizado na Bahia em pratos como caruru e quiabada, mas se não for colhido antes da maturação, ele passa do ponto e fica excessivamente fibroso e duro, e por consequência, inapropriado para alimentação, gerando grande quantidade de resíduos sólidos. O quiabo duro foi utilizado para gerar carvão através da pirólise lenta nas temperaturas de 400 e 700°C, obtendo-se rendimento de 48 e 37%, respectivamente. Os sólidos gerados foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), demonstrando a influência da temperatura de pirólise na estrutura do carvão gerado, bem como do comportamento dos biocomponentes majoritários presentes na biomassa precursora (hemicelulose, celulose e lignina) com relação as temperaturas de pirólise utilizadas. O carvão gerado a 400°C foi submetido a um tratamento químico com cloreto de zinco e calcinado para analisar a influência do tratamento antes e pós calciação na estrutura do carvão, utilizando-se MEV para realizar a comparação. Como forma de elucidar o processo de formação do carvão foi realizada a análise termogravimétrica da biomassa precursora em quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C min⁻¹) e os resultados da termogravimetria foram deconvoluídos utilizando a função de Fraser- Suzuki. A partir da deconvolução, foi feito o estudo cinético de decomposição dos principais pseudocomponentes da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina e pectina) através do método isoconversional de Friedman, tendo como resultado do cálculo da energia de ativação: 37,38; 87,75; 109,45; e 86,66 KJ mol⁻¹ para a pectina, hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

Palavras-chave: Pirólise lenta, Fraser - Suzuki, estudo cinético.

