



**UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**

MICHELLE LUDMILA GUEDES DOS SANTOS

**PARAMETROS QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE CARVÃO
ATIVADO DA BIOMASSA RESIDUAL DO ABACAXI (*ANANAS
COMOSUS*) PARA REMOÇÃO DE CORANTE INDUSTRIAL**

**RIBEIRÃO PRETO- SP
2022**

MICHELLE LUDMILA GUEDES DOS SANTOS

**PARAMETROS QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE CARVÃO
ATIVADO DA BIOMASSA RESIDUAL DO ABACAXI (*ANANAS
COMOSUS*) PARA REMOÇÃO DE CORANTE INDUSTRIAL**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora pelo programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP.

Orientador: Prof^o. Dr. Valdir Schalch
Coorientador: Prof^o. Dr. Marcelo M. Pedroza.

**RIBEIRÃO PRETO
2022**

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento
Técnico da Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

SANTOS, Michelle Ludmila Guedes dos, 1990-

S237p Parâmetros que influenciam a produção de carvão ativado da
biomassa residual do abacaxi (*Ananas Comosus*) para remoção de
corante industrial / Michelle Ludmila Guedes dos Santos. – Ribeirão
Preto, 2022.

72 f. : il. color.

Orientador: Prof.º Dr.º Valdir Schalch.

MICHELLE LUDMILA GUEDES DOS SANTOS

**“PARAMETROS QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE CARVÃO
ATIVADO DA BIOMASSA RESIDUAL DO ABACAXI (ANANAS COMOSUS)
PARA REMOÇÃO DE CORANTE INDUSTRIAL”**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto, para a obtenção do título de Doutora em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Valdir Schalch.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Data de defesa: 13 de dezembro de 2022

Resultado: **APROVADA**

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Valdir Schalch
Presidente/Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Gustavo Almeida Frata

Assinado de forma digital por Gustavo Almeida Frata
Dados: 2023.01.10 18:13:31 -03'00'

Prof. Dr. Gustavo Almeida Frata.
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

LUCIANO FARIAS DE
NOVAES:05040506643

Assinado de forma digital por LUCIANO FARIAS DE NOVAES:05040506643
[DN: cn=BR, ou=CP-Brasil, ou=Presencial, ou=59621003000195, ou=Secretaria da Receita Federal do Brasil - RFB, ou=RFB e-CPF A3, ou=em branco], cn=LUCIANO FARIAS DE NOVAES:05040506643
Dados: 2023.01.10 11:39:45 -03'00'

Prof. Dr. Luciano Farias de Novaes
Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP



Prof. Dr. Marco Aurélio Soares de Castro
UNICAMP



Prof. Dr. Rodrigo Eduardo Córdoba
UFSCAR

Ribeirão Preto
2022

A Deus pela grandiosa misericórdia que me proporcionou realizar sonhos que nos meus pensamentos era impossível. Ao meu esposo Willian Abreu, a minha princesa Júlia Guedes, aos meus pais Djacy Viana, Katilce Guedes e ao meu irmão Diego Caique Guedes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado a força necessária para chegar até aqui. Por ter colocado pessoas que foram instrumento de benção na minha vida.

Aos meus pais, Katilce Guedes e Djacy Viana por todo os incentivo e esforço dedicado à minha vida.

Ao meu esposo Raimundo Willian pelo seu grande amor e por sempre estar ao meu lado dando o suporte necessário.

A minha princesa Júlia Guedes que é minha razão de continuar buscando o melhor todos os dias.

Ao meu irmão Diego Caique e cunhada Kelly Cristina que sempre deram forças e me falaram palavras de incentivo e motivação.

A minha amiga Elaine Paz que esteve comigo nessa caminha desde o mestrado e agora no doutorado sempre presente e dando o suporte necessário, ajudando com sua experiência e seus conhecimentos.

Aos meus orientadores, professora Luciana Rezende Alves de Oliveira por ter confiado e conduzido tudo com tanta serenidade e sabedoria, mostrando-me sempre os caminhos a seguir enquanto esteve a frente da orientação desse trabalho. Ao meu coorientador Marcelo Pedroza por ter proporcionado momentos de troca de conhecimentos, pela oportunidade para condizir a pesquisa no laboratório LARSEN, por sua amizade e dedicação. E ao meu orientador Valdir Schalch por ter aceito de prontidão o convite para orientação do desse trabalho.

Aos meus amigos que sempre estiveram prontos para ajudar, Matheus Gomes, Evanuzia Miranda, Ana Cristina e Ranyere Lobo, aqui fica minha gratidão.

A Elaine Paz e Luciane de Paula que porporcionaram dias de experiências durante o período do curso que ficaram marcados.

Agradeço a todos os colegas do IFTO que proporcionaram a chance de buscar conhecimento com cursos e qualificação.

Aos docentes e colaboradores da divisão de pós-graduação da UNAERP que colaboraram desde o início dando apoio necessário.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização desse trabalho.

RESUMO

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de abacaxi e os resíduos gerados no processamento podem ser utilizados como biomassa e transformados em produto sólido, líquido ou gasoso por meio de um tratamento termogravimétrico. A pirólise é uma técnica que modifica a natureza física e química da biomassa em um ambiente controlado. O carvão obtido no processo de pirólise pode receber melhorias nas suas propriedades texturais, como aumento da área superficial e volume de poros através da ativação física ou química, suas características influenciam no processo de adsorção. A adsorção é um método utilizado para remover poluentes líquidos e gasosos, logo, o interesse em nortear uma pesquisa com a biomassa lignocelulósica do abacaxi casca e coroa (CCA) foi agregar valor por meio da produção de carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado fisicamente com vapor d'água (CACCA 700 °C) com a finalidade investigar suas propriedades e de gerar possíveis aplicações industriais, assim como o emprega-lo como adsorvente em adsorbato aniônico vermelho congo em solução aquosa. No processo pirolítico apenas o fator temperatura apresentou influencia no rendimento do carvão, sendo que para o CCA 500 °C foi de 34,46% e para CACCA 700 °C foi de 25,24%. O carvão quando submetido ao processo de ativação (CACCA 700 °C) apresentou uma área de superfície superior ao carvão pirolítico (CCA 500 °C) e sua classificação de poros mesoporoso. A estrutura mesoporosa do cavão ativado e o pH_{pcz} do CACCA favoreceu no processo de adsorção que atingiu até 94,94% de eficiência da remoção do corante vermelho congo.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica. Pirólise lenta. Carvão ativado. Remoção de corantes. Valorização de resíduos. *Ananas Comosus*.

ABSTRACT

Brazil is the third largest producer of pineapple in the world and the waste generated in the processing can be used as biomass and transformed into a solid, liquid or gaseous product through a thermogravimetric treatment. Pyrolysis is a technique that modifies the physical and chemical nature of biomass in a controlled environment. The charcoal obtained in the pyrolysis process can receive improvements in its textural properties, such as increased surface area and pore volume through physical or chemical activation, its characteristics influence the adsorption process. Adsorption is a method used to remove liquid and gaseous pollutants, so the interest in guidea research with the lignocellulosic biomass of pineapple peel and crown (CCA) was to add value through the production of pyrolytic coal (CCA 500 °C) and physically activated carbon with water vapor (CACCA 700 °C) in order to investigate its properties and generate possible industrial applications, as well as employing it as adsorbent in congo red anionic adsorbate in aqueous solution. In the pyrolytic process only the temperature factor showed influence on coal yield, and for cca 500 °C was 34.46% and for CACCA 700 °C was 25.24%. Coal when submitted to the activation process (CACCA 700 °C) presented a surface area superior to pyrolytic coal (CCA 500 °C) and its classification of mesoporous pores. The mesoporous structure of the activated cavão and the cacca pHpcz favored in the adsorption process that reached up to 94.94% efficiency of the removal of congo red dye.

Keywords: Lignocellulosic biomass. Slow pyrolysis. Activated carbon. Removal of dyes. Recovery of waste. Ananas Comosus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reaproveitamento/tratamento da biomassa lignocelulósica da atividade agrosilvopastoril	16
Figura 2 - Maiores produtores mundiais de abacaxi	18
Figura 3 - Tocantins o terceiro maior produtor de abacaxi da região Norte.....	18
Figura 4 - Resíduos da casca e coroa do abacaxi CCA	19
Figura 5 – O processo de pirólise está dividido em lenta, instantânea e rápida	20
Figura 6 - Produtos gerados no processo pirolítico e a aplicações para o carvão	22
Figura 7 - Características típicas do carvão.....	22
Figura 8 - Processo de produção de carvão e ativação física ou química	23
Figura 9 - Classificação da estrutura dos poros e alguns grupos funcionais de superfície nos carvões ativados.....	24
Figura 10 - Termos do processo de adsorção utilizando carvão vegetal/ ativado utilizado no processo de adsorção e dessorção.....	25
Figura 11 - Fórmula o corante Vermelho Congo	27
Figura 12 – Etapas metodológicas da coletada e preparo da biomassa CCA para produção de carvão ativado em vapor d'água e utilização em adsorção do corante vermelho congo.....	29
Figura 13 - Fluxograma do processo metodológico da pesquisa	30
Figura 14 - Processo de produção do carvão ativado	32
Figura 15 - Reator de leito fixo para produção e obtenção do bio-óleo e carvão.....	33
Figura 16 – Visão esquemática do processo de produção de carvão ativado da biomassa CCA em um reator em leito fixo com ativação em vapor d'água por meio de uma autoclave	34
Figura 17 - Diagrama de Pareto do planejamento Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) – Efeitos significativos dos fatores no processo pirolítico.....	41
Figura 18 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a obtenção do processo pirolítico do carvão CCA, fatores temperatura (°C) e taxa de aquecimento (°C/ min).....	43
Figura 19 - Gráficos do pH _{pCZ} do carvão CCA 500 °C e carvão ativado CACCA 700 °C, respectivamente	47
Figura 20 - Degradação termogravimétrica da biomassa CCA.....	48
Figura 21 - Degradação termogravimétrica do carvão pirolítico CCA 500 °C	49
Figura 22 - Degradação termogravimétrica do carvão ativado CACCA 700 °C	50
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão pirolítico CCA 500 °C.....	51

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado CCA na temperatura de 700 °C.....	52
Figura 25 - Espectro infravermelho da biomassa CCA.....	53
Figura 26 - Espectro infravermelho do carvão pirolítico CCA 500 °C.....	54
Figura 27 - Espectro infravermelho do carvão ativado CACCA 700 °C	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação Taxonômica do Abacaxi	17
Tabela 2 - Valores definidos de α	28
Tabela 3 - Normas utilizadas na caracterização da biomassa CCA e dos carvões CCCA 500 °C e CACCA 700 °C	29
Tabela 4 - Níveis do planejamento experimental empregados no processo de pirólise	32
Tabela 5 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial DCCR 2 ²	33
Tabela 6 - Níveis do planejamento experimental empregados no processo de adsorção do corante vermelho congo	38
Tabela 7 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento PB, teste de vermelho congo.	38
Tabela 8 - Resultados do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) - 2 ²	40
Tabela 9 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos do processo de produção de carvão pirolítico CCA, em intervalo de 95% de confiança.....	42
Tabela 10 - ANOVA para a produção do carvão pirolítico CCA.....	42
Tabela 11 - Densidade aparente	44
Tabela 12 - Análise imediata.....	44
Tabela 13 - Composição elementar da biomassa e carvões	46
Tabela 14 - Valores estimados do pH da biomassa CCA e dos carvões produzidos.....	47
Tabela 15 - Características da porosidade do carvão pirolítico CCA 500 °C e carvão ativado CACCA 700 °C	52
Tabela 16 - Interpretação do espectro infravermelho da biomassa CCA	54
Tabela 17 - Interpretação do espectro infravermelho do carvão pirolítico CCA 500 °C.....	55
Tabela 18 - Interpretação do espectro infravermelho do carvão ativado CACCA na temperatura de 700 °C	56
Tabela 19 - Resultados dos experimentos empregados no planejamento PB – corante vermelho congo (+)	57
Tabela 20 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos da absorvância no processo de adsorção do corante vermelho congo do carvão pirolítico CACCA, em intervalo de 95% de confiança.....	57

Tabela 21 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos da eficiência de remoção no processo de adsorção do corante vermelho congo do carvão pirolítico CACCA, em intervalo de 95% de confiança.....	58
Tabela 22 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos da capacidade de adsorção do corante vermelho congo, em intervalo de 95% de confiança	58

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Teoria de Adsorção Multimolecular
CACCA	Carvão Ativado da Casca e Coroa do Abacaxi
CCA	Casca e Coroa do Abacaxi
CF	Carbono Fixo
CNH	Carbono, Nitrogenio, Oxigenio
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CZ	Cinzas
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia electronica de varredura
MV	Material Volátil
NBR	Norma Brasileira Registrada
PB	Plackett-Burman
PC	Ponto Central
pH	Potencial Hidrogenionico
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
PVC	Policloreto de vinila
TGA/ATG	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 BIOMASSA	16
3.2 O ABACAXI: ORIGEM, MORFOLOGIA E CULTIVARES	17
3.3 PIRÓLISE E COPIRÓLISE	19
3.4 CARVÃO.....	21
3.5 ADSORÇÃO	24
3.6 CORANTES	26
3.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	27
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1 PREPARO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA O PROCESSO PIROLÍTICO	30
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	31
4.2.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) - Pirólise	31
4.3 PRODUÇÃO DE CARVÃO	33
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (CCA), CARVÃO PIROLÍTICO (CCA 500 °C) E CARVÃO ATIVADO (CACCA 700 °C)	34
4.5 DENSIDADE APARENTE	35
4.6 ANÁLISE IMEDIATA	35
4.7 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)	35
4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	36
4.9 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	36
4.10 pH	36
4.11 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO- pH _{pcz}	36
4.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
4.13 DETERMINAÇÃO DE NÚMERO DE IODO - (I ₂).....	37
4.14 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADES - BET/JHS/N ₂	37

4.15 PLANEJAMENTO PLACKETT-BURMAN (PB) – ADSORÇÃO VERMELHO CONGO	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 RENDIMENTOS DOS CARVÕES PIROLÍTICO CCA.....	40
5.2 RENDIMENTO DO CARVÃO ATIVADO CCA 700 °C	43
5.3 CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA E DOS CARVÕES PRODUZIDOS CCA 500 °C E CACCA 700 °C	43
5.3.1 Densidade Aparente	43
5.3.2 Análise Imediata	44
5.3.3 Análise Elementar (CHN)	45
5.3.4 Determinação pH	46
5.3.5 pH Carga de Ponto Zero – pH _{pcz}	47
5.3.6 Análise Termogravimétrica (ATG)	48
5.3.7 MEV - Descrição das Superfícies do Carvão Pirolítico CCA 500 °C e CACCA 700 °C	51
5.3.8 Análise da Área Superficial e Porosidades - BET/JHS/N ₂	52
5.3.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier (FTIR)	53
5.3.10 Teste de adsorção do corante vermelho congo em Shaker com Agitação Orbital	56
6 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população e a globalização corroboram para o esgotamento dos recursos naturais e a poluição da água (CARVALHO, 2021). Os resíduos agrícolas e o lançamento de efluentes industriais diretamente nos corpos d'água favorecem o esgotamento desses.

As águas residuais sem o devido tratamento são compostas por inúmeros poluentes, variando conforme as suas origens. A indústria utiliza uma grande quantidade de produtos, dentre esses os corantes são um dos componentes utilizados, que em contato com a água é prejudicial as espécies aquáticas (POPA; VISA, 2017; TALOUIZTE et al., 2020; AHMAD et al., 2021).

Entre os resíduos agrosilvopastoril, gerados nas atividades agropecuárias e silvicultoras, estão os materiais lignocelulósicos derivados dos resíduos agrícolas, florestais e do processamento de frutas (cascas/pele, sementes e caroços) (UÇAR e KARAGÖZ, 2009; BRAGA et al., 2015; BALOGUN; LASODE; MCDONALD, 2018). A grande quantidade disponível no meio ambiente e sua composição rica em componentes orgânicos com celulose, lignina e hemicelulose, favorecem agregação de valor no produto por meio de um tratamento (VASSILEV et al., 2013; WANG et al., 2021; HANG et al, 2022).

O Brasil destaca-se no processo de produção mundial de frutas. O país é o terceiro produtor de abacaxi e parte do produto processado tornam-se resíduos, podendo ser reaproveitados de alguma forma a fim amenizar os riscos ambientais (AHMAD et al., 2022; Statista, 2019). A produção de abacaxi está presente em quase todos os estados brasileiros, sendo as regiões Nordeste, Norte e Sudeste as que mais produzem (CONAB, 2020).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12305/2010 regulamentada pelo decreto nº 10936/2022, trata de um conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações que devem ser tomadas pelas entidades governamentais e privada. Entre os principais objetivos da política esta a proteção da qualidade do meio ambiente por meio da não geração, redução, reciclagem, reaproveitamento dentre outras ações, até a disposição adequada dos rejeitos (LEI Nº 12305/2010). Portanto, a PNRS traçou diretrizes voltadas uma gestão dos resíduos em que os aspectos ambientais, sociais, culturais, econômicos e tecnológicos estão envolvidos, destacando assim a importancia de buscar alternativa de valorização econômica aos resíduos sólidos, conforme sua origem e periculosidade.

Os processos de tratamento necessitam de matéria prima em abundância, fator favorável para a biomassa lignocelulósica. Esses podem ser: combustão direta, termoquímico,

bioquímicos ou de conversão mecânica. A biomassa lignocelulósica utilizada no processo termoquímico tem sua natureza física e química modificada em um ambiente controlado que pode gerar um produto sólido, líquido ou gasoso e esses podem ter diversas aplicabilidades (BRAGA et al., 2015).

A pirólise é um processo térmico com ausência de oxigênio que pode utilizar a biomassa lignocelulósica como matéria prima para produção de um material rico em carbono, comumente conhecido como carvão. Para que haja um maior rendimento do carvão é necessário utilizar temperaturas e taxas de aquecimento baixas (DEMIRBAŞ, 2001).

Os carvões são materiais carbonáceos que têm suas propriedades conforme o tipo de matéria prima, condições do processo de pirólise, entre outros fatores. (FAHMY et al., 2020). O carvão pode ser preparado de inúmeros materiais por meio da carbonização em atmosfera inerte e logo em seguida pode se submetido ao processo de ativação que é a segunda etapa. A ativação do carvão dar-se por meio físico ou químico a fim de aumentar a superfície dos poros (LUA; LAU; GUO, 2006).

A estrutura carbonácea porosa do carvão, a área de superfície e suas propriedades mecânicas são fatores que influenciam na eficiência do processo de adsorção. O carvão ativado é versátil e tem sido utilizado no processo de remoção de poluentes em líquidos e gases (LUA; LAU; GUO, 2006; LUA, 2006; AHMAD et al., 2021). A adsorção tem sido um dos métodos mais rápidos e eficientes para remoção de corantes em água (POPA; VISA, 2017).

A produção de carvão, oriundo da biomassa residual das frutas pode ser uma alternativa ao carvão ativado comercial. Logo, o interesse em nortear uma pesquisa com a biomassa abacaxi foi agregar valor, investigar suas propriedades, produzir carvão com finalidade de gerar possíveis aplicações industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os parâmetros que influenciam a produção de carvão ativado na remoção de corante vermelho congo em função de sua caracterização visando aplicação em processos industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir carvão da biomassa residual do abacaxi (*Ananas comosus*) e ativar fisicamente com vapor d'água, através do processo de pirólise;
- ✓ Caracterizar os carvões produzidos no processo pirolítico através da densidade, pH, análise imediata, análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR), área superficial/volume dos poros (BET);
- ✓ Realizar adsorção utilizando corante vermelho congo como composto modelo.
- ✓ Avaliar a eficiência do processo de adsorção com a aplicação do carvão ativado CACCA produzido, utilizando corante vermelho como composto modelo

3 REVISÃO DE LITERATURA

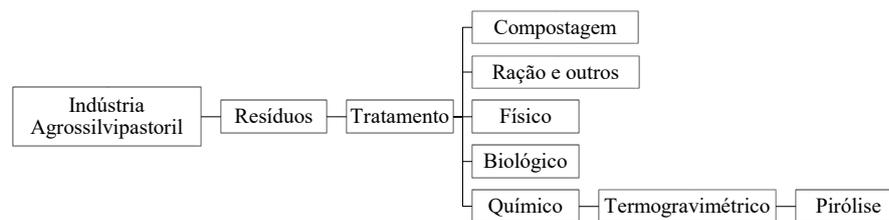
3.1 BIOMASSA

De origem animal ou vegetal, a biomassa lignocelulósica, é um produto sólido de mistura heterogênea formada pelo processo natural ou pela ação do homem (VASSILEV et al., 2012). As composições químicas e físicas da biomassa podem ser influenciadas pela espécie de cada planta, o manejo, o cultivo, o preparo e armazenamento (VASSILEV et al., 2010; BRANDT JIANG et al., 2013; BALOGUN; LASODE; MCDONALD, 2018; JIANG et al., 2020).

Os estrume e carcaças são biomassa de origem animal que possuem composições físico-química diferentes, entretanto os principais componentes presentes são lignocelulósica, proteínas e minerais. Essas variações dão-se devido a alimentação do animal, suas espécies e as condições de criação (PURDY et al., 2018; AWASTHI et al., 2019; SAMORAJ et al. 2022).

A atividade agrosilvopastoril gera resíduos que quando não tratados e descartados incorretamente tem potencial a poluir o meio ambiente. Portanto, faz-se necessário o emprego de tecnologias para o reaproveitamento/tratamento da biomassa, conforme Figura 1 (DA SILVA et al., 2020; DEY et al., 2021; SURESH, 2021a).

Figura 1 – Modelo de gerenciamento para o reaproveitamento/tratamento da biomassa lignocelulósica da atividade agrosilvopastoril



Fonte: Autora, 2022.

Os componentes da biomassa lignocelulósica são: celulose (30-40%), hemicelulose (25-35%), lignina (12-30%) e extrativos. Além de carbono, hidrogênio e oxigênio, nitrogênio, enxofre e compostos inorgânicos (SHAFIZADEH, 1985; VASSILEV et al., 2010; VASSILEV et al., 2013). Por ser uma fonte alternativa para geração de novos produtos, possui alta disponibilidade, ciclo de geração infinito, baixo custo e torna-se atrativa como fonte de energia renovável (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; LUPOI et al., 2014; DUONG et al., 2019).

A celulose está presente na estrutura das paredes celulares da biomassa lignocelulósica e geralmente é a substância de maior proporção, rica em açúcares, durante o processo térmico libera grandes quantidades de voláteis e forma pouco carbono fixo. A sua decomposição está na faixa de temperatura de 250 a 400°C (PÉREZ et al., 2002; COUHERT; COMMANDRE; SALVADOR, 2009; CHEN et al., 2020).

A hemicelulose é um complexo de carboidratos com composição e estrutura variável que intercalam com as microfibras da celulose. A temperatura de decomposição encontra-se na faixa de 300 a 400°C e durante o processo são formados os compostos gasosos (PÉREZ et al., 2002; WANG et al., 2020).

A lignina é o componente mais resistente termicamente da biomassa lignocelulósica, sendo responsável principalmente pela formação do carvão. A sua composição é dependente do tipo de espécie, e a degradação térmica ocorre em duas etapas. A primeira zona ocorre abaixo de 500°C e a segunda no intervalo de 600 a 800 °C. Portanto, sua degradação ocorre na região térmica de 105 a 800°C. O maior composto formado é o carbono fixo e uma pequena parcela de material volátil (COUHERT; COMMANDRE; SALVADOR, 2009; COLLARD; BLIN, Joël.2014; CHEN et al., 2020).

3.2 O ABACAXI: ORIGEM, MORFOLOGIA E CULTIVARES

O abacaxi (*Ananas comosus*) é uma fruta típica de países tropicais com origem no Brasil e Paraguai e sua classificação taxonômica dar-se conforme a Tabela 1 (LOBO et al., 2017; Souza et al., 2017).

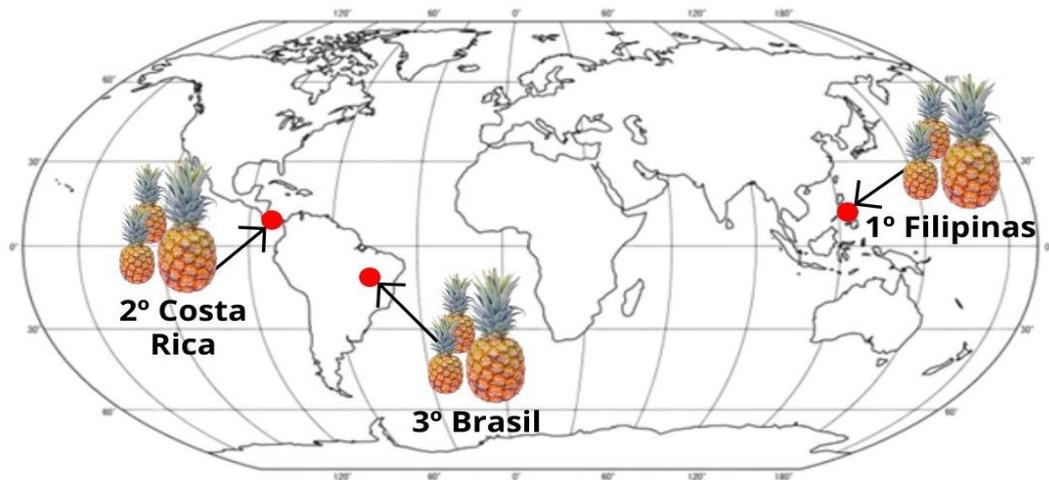
Tabela 1 - Classificação Taxonômica do Abacaxi

Classificação taxonômica	
Reino	Plantae
Divisão	Magnoliophyta
Classe	Lilipsida
Ordem	Poales
Família	Bromeliaceae
Gênero	Ananas
Espécies	Ananas comosus (L.) Merrill e Ananas macrodontes Morren
Nomes comuns	Abacaxi, pina, pineapple, ananás, nanás

Fonte: Souza et al., 2017.

Os países das Américas são os que mais produzem abacaxi. O Brasil é o terceiro maior produtor de abacaxi no mundo com uma produção de 2,4 milhões de toneladas métricas. O maior produtor é as Filipinas e o segundo maior é a Costa Rica (Figura 2). No ano de 2020 a produção global de abacaxi foi de 27,82 milhões de toneladas (Statista, 2019, Embrapa, 2020).

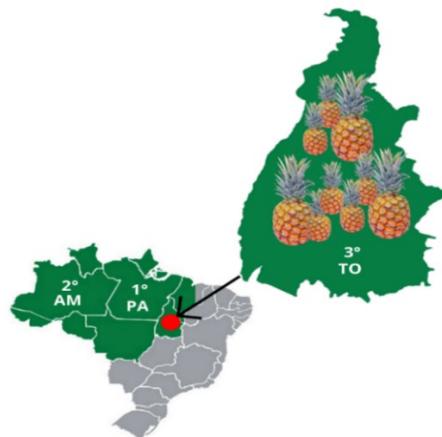
Figura 2 - Maiores produtores mundiais de abacaxi



Fonte: Adaptado de Statista, 2019.

A região Norte do Brasil é a segunda maior produtora de abacaxi. Os seus estados que mais produzem a fruta são Pará, Amazonas e Tocantins. A comercialização do fruto é pelo comércio local e nas regiões do Centro-Oeste e Sudeste do Brasil (CONAB, 2020). No período de 2012 a 2018 o estado do Tocantins (Figura 3) foi terceiro maior produtor de abacaxi da região Norte do Brasil (Embrapa, 2020). Com valores elevados de produção de abacaxi no Tocantins, faz-se necessário uma pesquisa para agregar valor por meio de reaproveitamento/ tratamento dos resíduos gerados no processamento do fruto.

Figura 3 - Tocantins o terceiro maior produtor de abacaxi da região Norte



Fonte: Adaptado de Embrapa, 2020.

O fruto do abacaxi pode ser ingerido *in natura*, seco ou processado. Na etapa de processamento cerca de 30-50% do peso tornam-se resíduos (KETNAWA; CHAIWUT; RAWDKUEN, 2012; LUN; WAI; LING, 2014; BRAGA et al., 2015; MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015; AHMAD et al., 2022). A Figura 4 mostra parte dos resíduos oriundos do processamento do abacaxi.

Figura 4 - Resíduos gerados no processamento do abacaxi, da casca e coroa do abacaxi CCA



Fonte: Autora, 2021.

3.3 PIRÓLISE E COPIRÓLISE

As tecnologias de tratamento de resíduos requerem um grande volume de matéria prima. Os processos termoquímicos são utilizados no tratamento de biomassas e agregação de valor econômico aos produtos gerados. As técnicas utilizadas são gaseificação, combustão e pirólise (KUMAR et al., 2020; ATEŞ e YAŞAR, 2021; TABISH et al., 2021).

A pirólise é processo de conversão termoquímica que utiliza como matéria prima a biomassa lignocelulósica no seu processo a fim de obter produtos líquido, sólido e/ou gasoso (**Figura 5**) (MADHU; KANAGASABAPATHY; NEETHI MANICKAM, 2016).

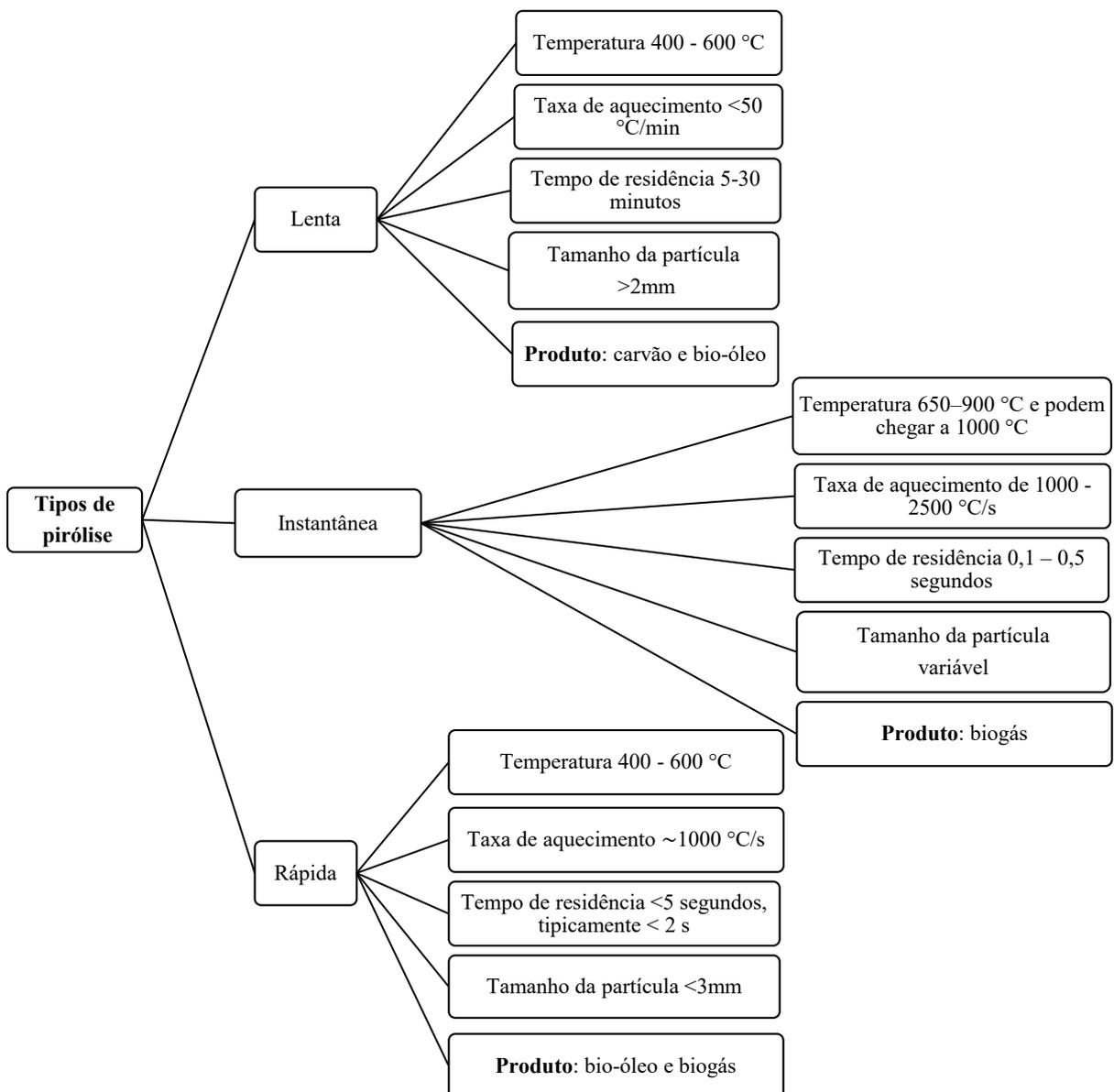
No processo pirolítico o reator é o componente principal, para a formação do carvão. A degradação da biomassa pode ser realizada em diversos tipos de reatores dentre eles o de leito fixo, de leito fluidizado, de micro-ondas, ablativo e helicoidal (SOLANGI et al., 2021; AMENAGHAWON et al., 2021).

A composição e a determinação do pré-tratamento (físico, químico, térmico e/ou biológico), os parâmetros do processo termoquímico como temperatura, taxa de aquecimento e

tempo de residência são fatores que determinam as características do produto final. Durante a pirólise a temperatura é o fator de maior interferência na decomposição da biomassa (LIANG; WANG; BI, 2007; WANG et al., 2017; HU, GHOLIZADEH, 2019; CHEN et al., 2021; AMENAGHAWON et al., 2021).

O processo de pirólise é dividido em lenta, instantânea e rápida e essa subdivisão dar-se pelo tipo de produto a ser obtido, conforme mostra a **Figura 5**.

Figura 5 – A classificação do processo termoquímico de pirólise está dividido em lenta, instantânea e rápida



Fontes: LIU et al., 2014; HU, GHOLIZADEH, 2019; FAHMY et al., 2020.

O processo pirolítico tem função de degradar a biomassa formando compostos orgânicos e inorgânicos. A primeira etapa da degradação é a evaporação da umidade da biomassa bruta, seguida do início da formação do carvão, passando para a etapa final que é a formação dos produtos ricos em carbono e voláteis (YADAV et al., 2019).

Os produtos gerados no processo pirolítico são ricos em carbono, carbono e hidrogênio, conhecidos popularmente como carvão, bio-óleo e biogás. Temperaturas baixas tendem influenciar nas características e rendimento do carvão, enquanto as mais elevadas influenciam diretamente no produto gasoso e líquido da pirólise (LIANG; WANG; BI, 2007; KRYLOVA, GORLOV, SHUMOVSKII, 2019; CHEN et al., 2021). Portanto, para um melhor rendimento e obtenção de carvão rico em carbono, com partículas termicamente estável e alto teor de energia é necessário utilizar parâmetros da pirólise lenta que possui características de tempo de residência curto, temperatura e taxa de aquecimento baixa (ZHAO et al., 2018; GÜREL; MAGALHÃES; KAZANÇ, 2022).

O processo de pirólise pode ser enriquecido com a utilização de dois ou mais materiais, plásticos/ pneus e biomassas. Essa mistura é comumente conhecida como co-pirólise e tem como objetivo produzir produtos com quantidade e qualidade superior, sem que haja nenhuma modificação nos parâmetros do processo. O fator de maior importância é a quantidade da mistura dos resíduos utilizados, pois é por meio da interação deles que a distribuição final dos produtos serão influenciadas. Essa técnica visa reduzir os resíduos sólidos encaminhado para os aterros sanitários (ABNISA; DAUD, 2014; SINGH et al., 2021; ZHONG et al., 2022).

3.4 CARVÃO

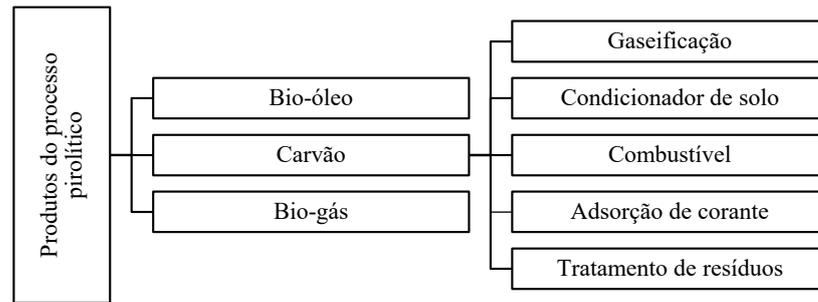
O carvão é um produto sólido da pirólise rico em carbono e em sua composição tem presença de substâncias orgânicas e inorgânicas, com propriedades que dependem dos fatores empregados no processo pirolítico (temperatura, taxa de aquecimento e tempo). Durante a formação do carvão ocorre alterações físicas e químicas, que interferem na composição elementar, nos poros e nos grupos funcionais (Figuras 6 e 7) (MAHDI, HANANDEH, YU, 2017; MAŠEK et al., 2013; WU et al., 2019). Em busca de compreender a capacidade adsortiva de um carvão oriundo de biomassa é necessário investigar as propriedades e compará-lo com o carvão ativado comercial.

O carvão pode ser preparado de qualquer material que seja rico em carbono e se possível pouca matéria inorgânica. Quando submetido a um processo de ativação física/térmica ou

química melhora as suas propriedades com formação de novos poros e alargamentos dos poros existentes (Figura 8) (JIANG et al., 2020; SOLANGI et al., 2021).

Os produtos gerados no processo pirolítico tem diferentes composições e características e podem ser aplicados em diversas áreas conforme a Figura 6.

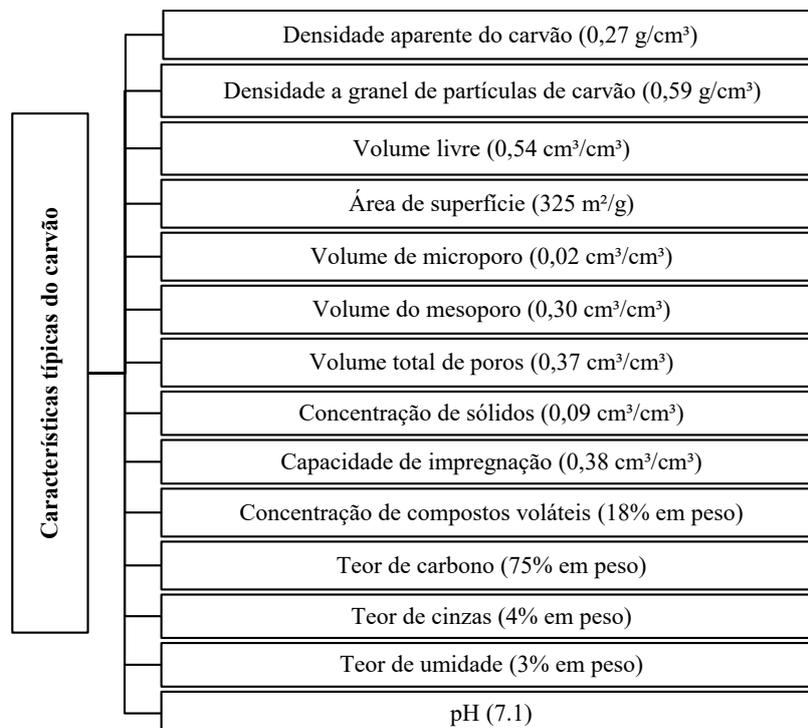
Figura 6 - Produtos gerados no processo pirolítico e a aplicações para o carvão



Fontes: Adaptado de BHATNAGAR, SILLANPÄÄ; WITEK-KROWIAK, 2015; WONG et al., 2018; AKPOMIE, CONRADIE, 2020.

O carvão possui algumas características típicas na sua formação referentes a sua estrutura física e química, conforme pode ser observado algumas dessas na Figura 7.

Figura 7 - Características típicas do carvão



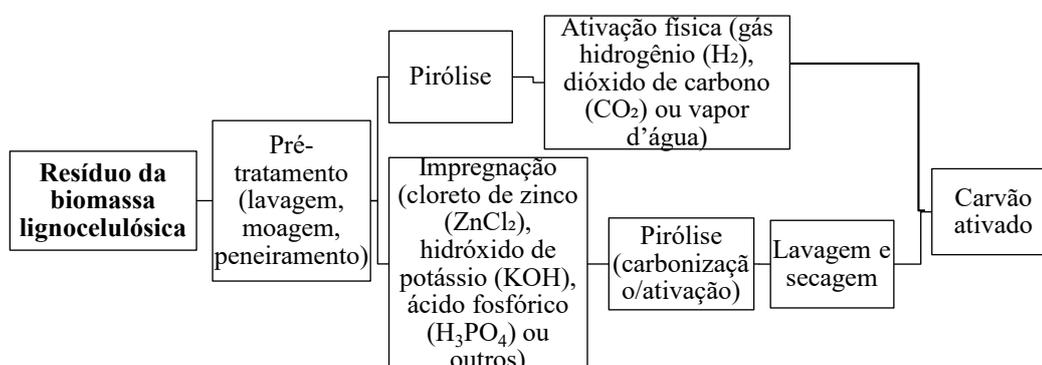
Fonte: KRYLOVA, GORLOV, SHUMOVSKII, 2019.

No processo de ativação física o precursor é submetido a uma gaseificação em atmosfera oxidante, que podem ser com gás hidrogênio, oxigênio, dióxido de carbono ou vapor d'água. A temperatura (700 a 900 °C) do processo térmico é importante para o aumento da porosidade dos carvões. Na ativação química o precursor é submetido a impregnação com um produto químico (cloreto de zinco, hidróxido de potássio, ácido fosfórico ou outros) para posteriormente passar pelo processo térmico (geralmente <500 °C) e finalmente o processo de lavagem para retirar os agentes ativadores remanescente e subprodutos que obstruem os poros. Portanto, com a ativação é possível ampliar (aumentar a área, o volume e a quantidade de poros) a porosidade corroborando para o processo de adsorção de poluentes presentes na atmosfera e na água. A obtenção desses carvões geralmente ocorre em forma granular ou em pó (MARSH, REINOSO, 2006).

Para eficiência no processo de adsorção é necessário que o carvão ativado possa ter uma estrutura diversificada em relação ao tamanho dos poros, visto que facilitará a retenção de diferentes tamanhos de moléculas durante o processo. Entretanto, os microporos são os que possuem maior capacidade adsorptiva. Os fatores que tem influência no aumento da porosidade e na área específica são a temperatura de ativação, tempo de ativação, quantidade do agente ativador e o tipo de ativação, além de todos os fatores mencionados os componentes lignocelulósicos da biomassa também proporcionam influencia. Altos teores de lignina formam carvões com predominância de macroporos e a valores elevados de celulose favorecem a microporosidade (ZHU et al., 2021).

O processo de ativação é realizado para melhorar suas propriedades físicas e químicas do carvão e pode ocorrer conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Processo de produção de carvão e ativação física ou química a partir do resíduos da biomassa lignocelulósica

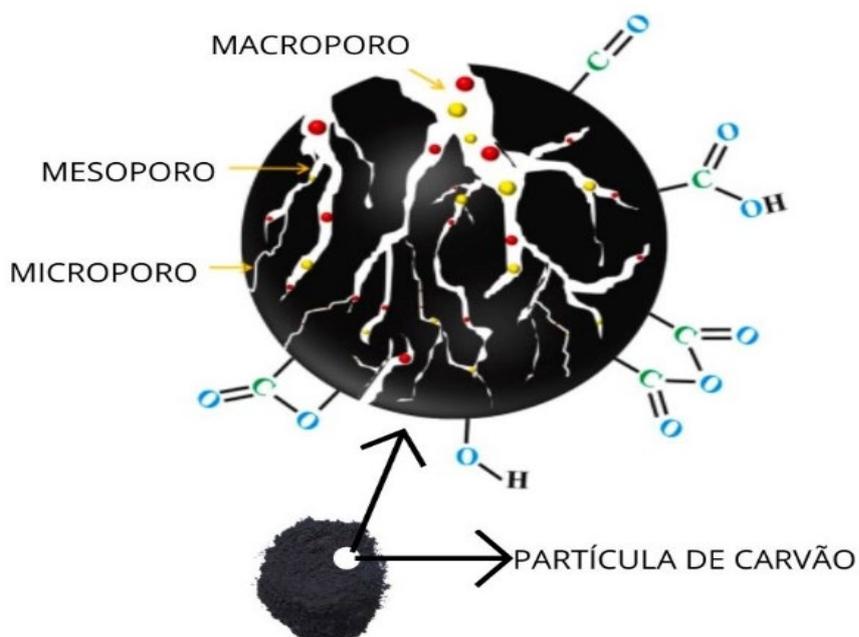


Fontes: Adaptado de MARSH, REINOSO, 2006; JIANG et al., 2020; SOLANGI et al., 2021.

A formação de microporos dar-se por todos os agentes ativadores, contudo, com ressalvas. Com a formação de microporos tem-se o aumento da área específica e alargamento dos poros existentes. Durante o processo de ativação os poros podem aumentar, transformando-se em mesoporos e macroporos (Figura 9), reduzindo assim a área específica. A determinação da quantidade do agente ativador é de suma importância para a estrutura dos poros, pois quando é insuficiente forma carvão com baixa porosidade. E quando a quantidade do agente ativador é excessiva ele consome a estrutura de carbono alargando os poros podendo levar ao colapso da estrutura original (ZHU et al., 2021).

A Figura 9 representa os tipos de estrutura de poros e grupos funcionais que podem existir na superfície dos carvões ativados.

Figura 9 - Classificação da estrutura dos poros e alguns grupos funcionais de superfície nos carvões ativados



Fonte: Adaptado de YANG et al., 2010.

3.5 ADSORÇÃO

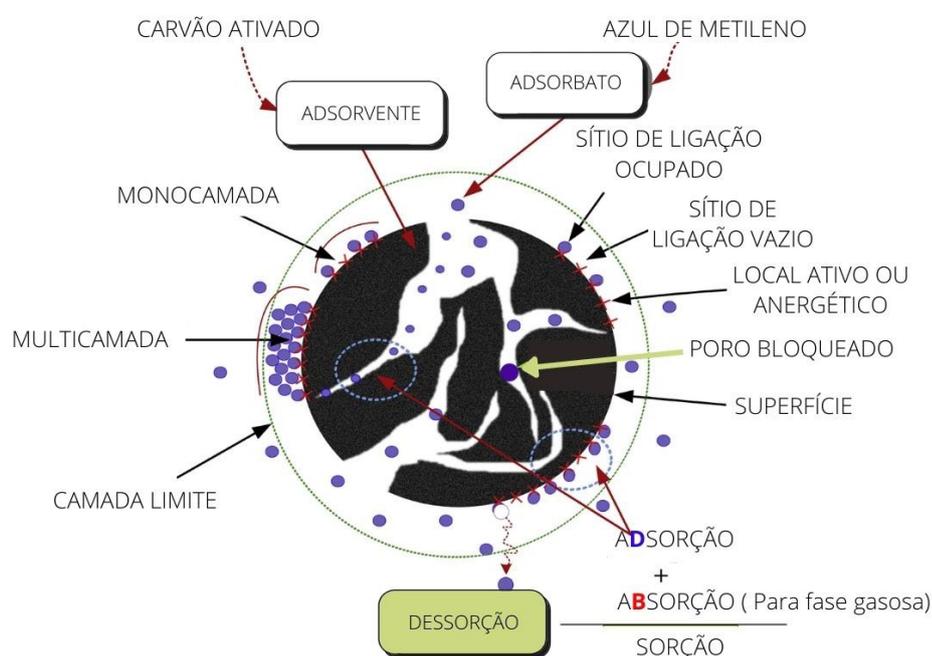
A adsorção que pode ser utilizada para fins industriais e ambientais (tratamento de água, separação de gases, etc.) visto que é uma técnica em que em que um elemento (adsorvente) aprisiona os poluentes através da fissorção (forças de Van der Waalls) ou quimissorção (aprisionamento de poros). A saturação é um indicativo de que o adsorvente (sólido) ganhou sua capacidade máxima de remoção do adsorbato (líquido/gasoso). Cada processo de adsorção reage de uma forma particular, pois fatores como a morfologia, pH, temperatura, concentração

do adsorbato, tempo de contato, natureza do adsorbato e do adsorvente influenciam diretamente no poder de remoção das impurezas (AHMAD FARID et al., 2021).

No processo de adsorção (Figura 10) é necessário que no momento da seleção do adsorvente, sintético ou natural, seja levado em consideração suas características físico-química e disponibilidade, a fim de corroborar com o processo como um todo. Para uma melhor eficiência na adsorção é necessário que o adsorvente tenha interação com o adsorbato e consiga ter uma elevada capacidade de remoção. Os contaminantes são aprisionados nos sítios de adsorção, que são os espaços vazios entre as moléculas, sendo que os sítios podem ter seus tamanhos e composição química alterada assim como suas superfícies podem estar ligadas a alguns elementos, hidrogênio, oxigênio, cloro, nitrogênio, etc., com a finalidade de modificar sua polaridade (MARSH, REINOSO, 2006; SOLANGI et al., 2021).

No processo de adsorção são utilizados diversos termos conforme pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Termos do processo de adsorção utilizando carvão vegetal/ ativado utilizado no processo de adsorção e dessorção



Fonte: TRAN et al., 2017.

Vários tratamentos podem ser utilizados no processo de adsorção, afim de trabalhar as propriedades químicas do carvão ativado junto aos seus grupos funcionais. Os grupos funcionais presentes na superfície do carvão determinam seu caráter ácido, básico ou neutro. Em geral os grupos de superfície e a suas concentrações interferem diretamente no processo de

adsorção. Entretanto, não são os únicos fatores, contudo, as estratégias de tratamento estão diretamente interligadas, como exemplificado na Figura 8 e 9 (JEGUIRIM et al., 2018; SULTANA et al., 2022).

Os adsorventes podem ser divididos conforme a capacidade de remoção do adsorbato, sendo dividido em superiores (>1000 mg/g), excelentes (500 – 1000 mg/g), moderado (100-500 mg/g) e fraco <100 mg/g) (SANTOSO et al., 2020).

3.6 CORANTES

Os corantes são substâncias que podem ser obtidos de fonte natural ou sintética, sua classificação pode ser feita pela estrutura química e pelo uso ou aplicação na fibra têxtil. Os compostos de corantes azo são os mais utilizados na indústria têxtil (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Na indústria têxtil estima-se que são utilizados 100 m³ de água para cada tonelada de tecido processado. Durante o processo de tingimento grande quantidade dos corantes podem permanecer nas águas residuais, sendo necessário o uso de tecnologias para a descoloração/tratamento dos efluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; YAGUB et al., 2014; ZANONI; YAMANAKA, 2016; AL-TOHAMY et al., 2022).

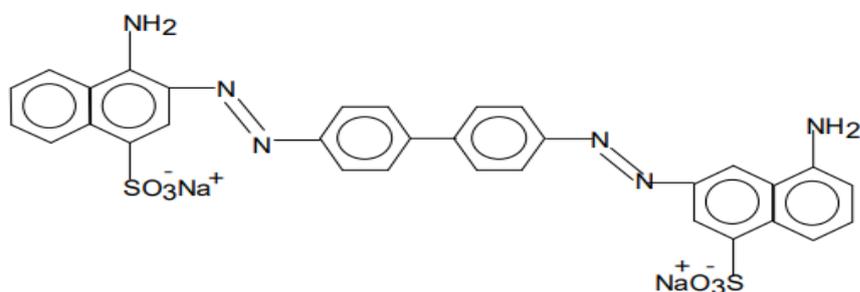
Esses são compostos químicos que se conectam a superfícies ou tecidos para dar cor e quando despejados nos corpos d'água sem nenhuma remediação podem gerar impactos ao meio ambiente (ANJANEYULU; SREEDHARA; RAJ, 2005; KHENIFI et al., 2007; YAGUB et al., 2014; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ; WITEK-KROWIAK, 2015). Portanto, contaminação advindas dessas substâncias tornam-se um problema de saúde pública e ambiental, devido a sua persistência na natureza e características não biodegradáveis (ONG; LEE; ZAINAL, 2007).

Alguns métodos utilizados para a remoção dos corantes são de interesse científico, tais como coagulação, adsorção, oxidação avançada e separação por membrana. Sendo a adsorção com carvão ativado bem propício para remoção de corantes catiônicos e aniônicos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; YAGUB et al., 2014; ZANONI; YAMANAKA, 2016; AL-TOHAMY et al., 2022).

Um exemplo de corante aniônico (básico) é o vermelho congo (**Figura 11**) é um corante aniônico (básico) classificado como diazo secundário por apresentar dois grupos de ligações estáveis azo (- N = N -), são utilizados em tingimento de papéis, fibras sintéticas, seda, poliamida e viscose (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2004; REIS, 2009; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

A estrutura do corante vermelho congo é representada na **Figura 11**.

Figura 11 – Estrutura química do corante Vermelho Congo



Fonte: FORMIGARI, 2003.

Os corantes têm alta solubilidade e são bastante persistentes no meio ambiente. O contato humano pode causar reação alérgica, toxicidade e problemas cancerígenos. As formas mais fáceis de ter contato com qualquer tipo de corante é pela ingestão de alimentos, medicamentos, cosméticos ou águas contaminadas (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2004; REIS, 2009; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

3.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é desenvolvido pela necessidade de otimizar o processo, sem utilização de procedimento com tentativa e erro. Os objetivos são minimizar os custos, reduzir o tempo, aumentar rendimentos e a qualidade do produto. Para o desenvolvimento é necessário conhecimento do processo como um todo, a fim de otimizar os fatores e valores que podem influenciar na resposta. Com um planejamento adequado é possível reduzir significativamente a quantidade de experimentos sem perder a qualidade dos resultados.

A escolha do tipo de planejamento deve-se estar associada a quantidade de variáveis envolvidas no processo. Portanto, indica-se que para 3 fatores utilize-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Enquanto para 4 a 8 fatores pode-se utilizar fatorial fracionado ou o Plackett & Burman (PB), caso a quantidade de fatores ultrapasse a 8 fatores a melhor estratégia a ser utilizada é a de PB, afim de reduzir a quantidade de ensaios e otimizar custos e tempo (RODRIGUES & IEMMA, 2014).

O DCCR é composto por fatorial sem repetição, ponto central e ponto axial. O ponto central serve para reduzir os erros experimental, visto que não há nenhuma réplica dos experimentos. Os pontos axiais são definidos através de pontos ($\pm\alpha$), onde $\alpha = (2^k)^{1/4}$. Sendo assim, temos $2k$ pontos fatoriais + $2 \times k$ pontos axiais + um número eventual de pontos central.

Na Tabela 2 estão representados os valores de α (RODRIGUES & IEMMA, 2014). Por tanto com o DCCR é possível investigar os efeitos de forma econômica e com uma quantidade reduzida de experimentos.

Tabela 2 - Valores definidos de α

k	2	3	4	5	6
α	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,0000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

Fonte: RODRIGUES & IEMMA, 2014.

O PB traz os principais conceitos sobre as construções de matrizes de Hadamard. Essas são desenvolvidas para viabilizar a realização de ensaios de estimação por intervalo, por região, predição, teste de hipóteses e etc., além de avaliar os efeitos dos fatores e dos níveis, tornando-se fundamental para conhecer suas respostas (RODRIGUES & IEMMA, 2014).

A aplicação do PB é condicionada a quantidade de variáveis independentes (K). O número mínimo recomendado de ensaios se dar conforme $K + 4$ (grau de liberdade) + 3 (ponto central). As matrizes de PB são constituídas por ensaios de 4 em 4, iniciando em PB8, PB12, PB16 indo até PB100 (RODRIGUES & IEMMA, 2014). Como por exemplo em um planejamento com 7 variáveis é necessário a escolha de uma PB12, visto que não há PB11. Portanto, o planejamento é utilizado para verificar a influência dos fatores de forma econômica.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida nos laboratórios da área de meio ambiente e no LARSEN - Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins – Campus Palmas. A Tabela 3 apresenta as normas utilizadas e as Figuras 12 e 13 encontram-se as etapas desenvolvidas no trabalho.

As normas aplicadas para caracterização das amostras são demonstradas na Tabela 3.

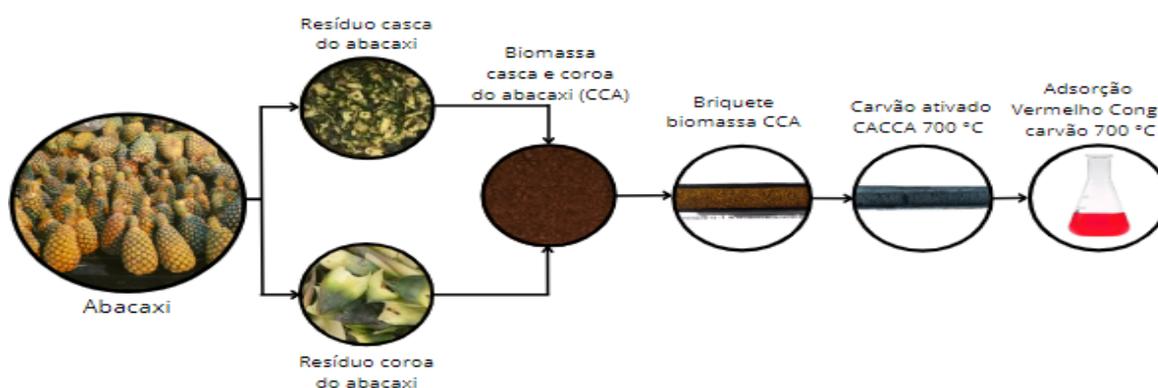
Tabela 3 - Normas utilizadas na caracterização da biomassa CCA e dos carvões CCCA 500 °C e CACCA 700 °C

Parâmetro analítico	Método analítico
Densidade (g/mL) ^b	Teste gravimétrico
Umidade (%)	ISO-589-1981
Material voláteis (%) ^a	ISO-5623-1974
Cinzas (%) ^a	ISO-1171-1976
Carbono fixo (%) ^a	Por diferença
Carbono (%) ^b	Análise elementar
Hidrogênio (%) ^b	Análise elementar
Oxigênio (%)	Por diferença
Nitrogênio (%) ^b	Análise elementar
Ponto de carga zero	De acordo com TANG et al., 2019; YIN et al., 2019
Índice de Iodo (mg/ g)	NBR 11834:1991
Área superficial e tamanho de poros	Brunauer–Emmett–Teller (BET/JHS/N2)
Análise termogravimétrica	TGA/DTG
Grupos funcionais (%)	FTIR
Microscopia eletrônica	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fonte: Autora, 2022.

As etapas metodológicas da pesquisa são demonstradas na Figura 12.

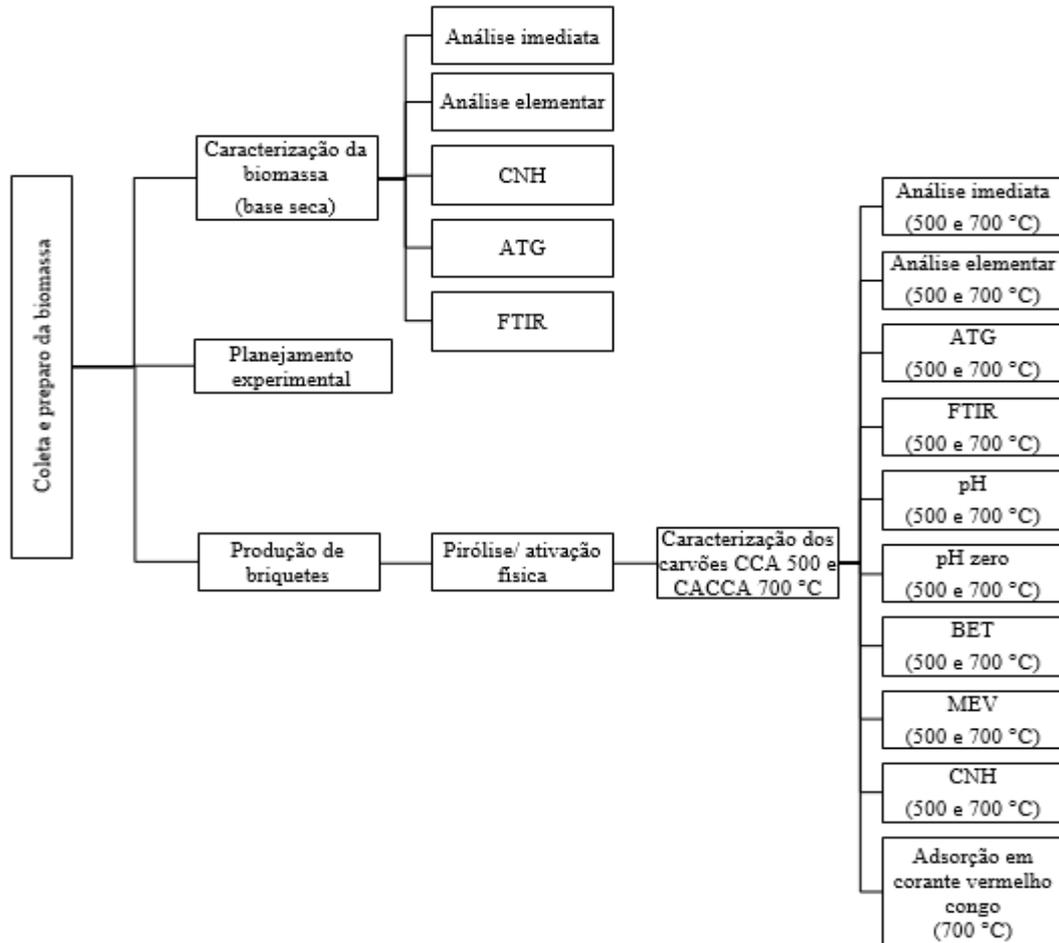
Figura 12 – Etapas metodológicas da coleta e preparo da biomassa CCA para produção de carvão ativado em vapor d'água e utilização em adsorção do corante vermelho congo



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 13 mostra o processo metodológico da pesquisa para caracterização da biomassa, produção/ativação e adsorção do corante vermelho congo.

Figura 13 - Fluxograma do processo metodológico da pesquisa



Fonte: Autora, 2022.

4.1 PREPARO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA O PROCESSO PIROLÍTICO

Para realização deste trabalho a matéria prima utilizada foi a casca e coroa do abacaxi coletada nas feiras de Palmas – TO. Logo após foram reduzidas em fragmentos menores com auxílio de faca, levadas para secagem no sol e depois em estufa em temperatura de 40 °C, a fim reduzir o teor de umidade. Após a secagem, passou por um pré-tratamento físico da trituração e peneiramento para obter partículas passantes na peneira de *mesh* 10.

A biomassa lignocelulósica da casca e coroa do abacaxi (CCA) foram misturadas na proporção volume/volume (1:1), obtendo, uma única biomassa como material de partida para a caracterização.

Para a produção dos briquetes foi necessário adicionar água destilada para a aderência entre as partículas e proporcionar uma melhor compactação manual. Os briquetes de (CCA) foram confeccionados em tubo de PVC (\varnothing 32 mm e comprimento de 25 cm) e levados à estufa em uma temperatura de 40 °C até secagem.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental é uma ferramenta que pode ser aplicada para avaliar as influências de todos os fatores envolvidos no processo. Foi definido um procedimento experimental a fim de determinar os rendimentos do produto sólido obtido no processo de pirólise a partir dos fatores estudados, temperatura e taxa de aquecimento.

4.2.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) - Pirólise

Para uma avaliação precisa da influência das variáveis (Figura 14), taxa de aquecimento (13 °C/min. a 27 °C/min.) e temperatura (360 °C a 640 °C) (Tabela 4), em relação ao rendimento do carvão foi adotado um planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

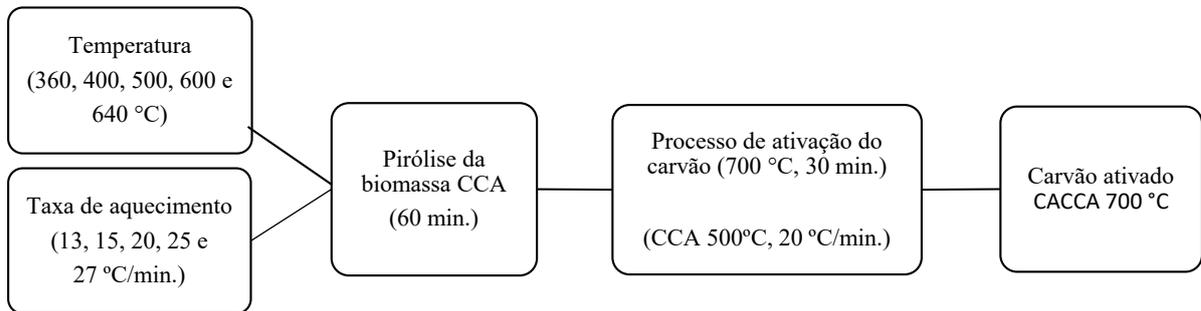
A pesquisa observou a influencia de dois fatores, taxa de aquecimento e temperatura. Os níveis mínimo e máximo para os pontos axiais (pontos extrema direita e extrema esquerda) foram definidos conforme o comportamento térmico da biomassa (TG/ DTG).

O planejamento possui dois fatores de estudo, temperatura e taxa de aquecimento, portanto fez-se necessário a utilização dos pontos axiais no valor de $\pm 1,41$ (Tabela 4). Afim de encontrar os valores dos níveis mínimo e máximo (± 1) foi realizado a interpolação para encontrar os valores de temperatura e taxa de aquecimento, as equações foram 1 e 2, respectivamente.

$$(\pm 1,41 - 0) / ((360 \text{ ou } 640) - 500) = (\pm 1 - 0) / (x - 500) \quad (1)$$

$$(\pm 1,41 - 0) / ((13 \text{ ou } 27) - 20) = (\pm 1 - 0) / (x - 20) \quad (2)$$

Para produção da pirólise da biomassa do abacaxi foram utilizados dois fatores (temperatura e taxa de aquecimento). A condição de ponto central foi aplicada a uma temperatura de 700 °C por 30 minutos para que o processo de ativação ocorresse (Figura 14).

Figura 14 - Fluxograma do processo de produção de Carvão ativado em estudo, a partir da biomassa de CCA

Fonte: Autora, 2022.

Os níveis dos fatores apresentados na Tabela 4, foram determinados conforme o comportamento térmico (TG/DTG) da biomassa.

Tabela 4 - Níveis do planejamento experimental empregados no processo de pirólise

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	+1,41
Temperatura (°C)	360	400	500	600	640
Taxa de aquecimento (°C/min)	13	15	20	25	27

Fonte: Autora (2022).

Os fatores utilizados no processo de pirólise da biomassa para produção de carvão ativado, foram determinados a partir do comportamento térmico da biomassa na análise termogravimétrica.

O DCCR foi realizado nas condições de 2^2 incluindo 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios, os resultados foram analisados através do software *Protimiza Experimental Design*. A condição de ponto central (PC), 500 °C e 20 °C/ min., foi escolhida para o processo de ativação física do carvão de 700 °C por um período de 30 minutos.

A **Tabela 5** traz a ordem de experimentos do planejamento fatorial DCCR 2^2 , os fatores e níveis codificados e decodificados para temperatura e taxa de aquecimento dos 11 experimentos.

Tabela 5 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial DCCR 2²

Ensaio	Fatores / Níveis Codificados		Fatores / Níveis Descodificados	
	1	2	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)
1	-	-	400	15
2	+	-	600	15
3	-	+	400	25
4	+	+	600	25
5	-1,4	0	360	20
6	+1,4	0	640	20
7	0	-1,4	500	13
8	0	+1,4	500	27
9 (PC)	0	0	500	20
10 (PC)	0	0	500	20
11 (PC)	0	0	500	20

Fonte: Autora, 2022.

4.3 PRODUÇÃO DE CARVÃO

Os carvões foram produzidos por meio da técnica de pirólise lenta em um reator de leito fixo bipartido de aço inox da marca FLYEVER, modelo FE50RPN (Figura 15 e 16). O vapor de água foi utilizado no processo de pirólise em que passa por um tubo - retorta local onde o briquete de biomassa fica inserido, este transporta os vapores para o sistema de condensação para fora do leito da reação, obtendo o gás e bio-óleo.

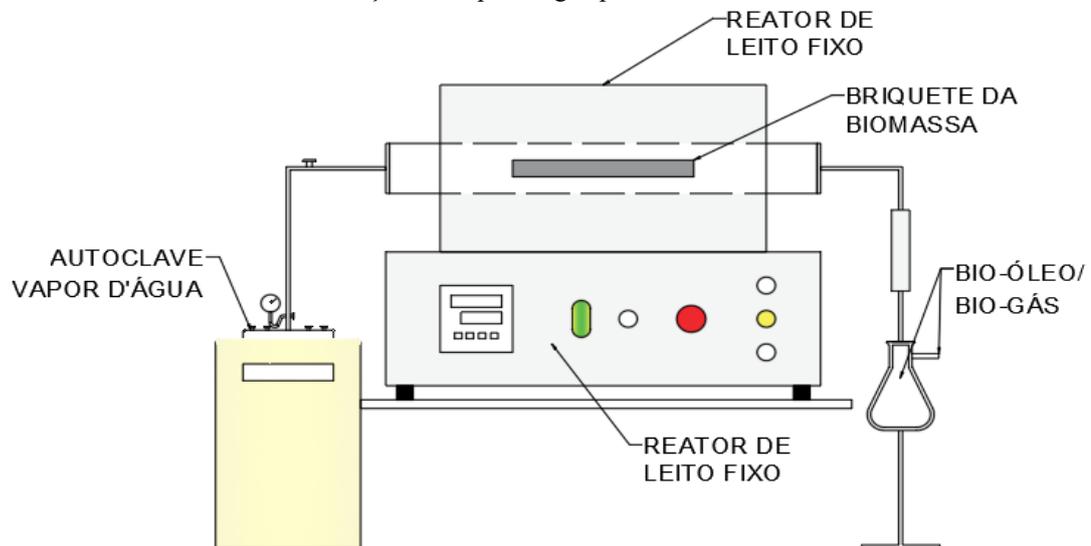
Figura 15 - Reator de leito fixo para produção e obtenção do bio-óleo e carvão



Fonte: Autora (2018).

A Figura 16 mostra os componentes utilizados no processo de produção da pirólise da biomassa e ativação do carvão.

Figura 16 – Visão esquemática do processo de produção de carvão ativado da biomassa CCA em um reator em leito fixo com ativação em vapor d'água por meio de uma autoclave



Fonte: Autora, 2022.

O rendimento do carvão foi parâmetro de resposta do planejamento DCCR. Para o cálculo de rendimento foi realizado a pesagem da biomassa do briquete introduzido no processo pirolítico e após o resfriamento do reator pesou-se a massa de carvão produzido (Equação 3). Portanto, é por meio da biomassa do briquete que é convertida em carvão pirolítico que obtém-se o percentual de rendimento.

$$R (\%) = [(M_p / M_b)] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

R = rendimento do produto (%);

M_p = massa do carvão (g); e

M_b = massa da biomassa, briquete (g).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (CCA), CARVÃO PIROLÍTICO (CCA 500 °C) E CARVÃO ATIVADO (CACCA 700 °C)

A biomassa vegetal possui uma composição heterogênea nos seus constituintes primários e secundários, que podem variar conforme sua origem. Tal heterogeneidade é

refletida nos produtos gerados (sólidos, líquidos e gasosos) que a utilizam em seus processos como matéria prima.

4.5 DENSIDADE APARENTE

Para a obtenção da densidade aparente utilizou-se do método massa por volume. Em que consiste na medida do volume da amostra e pesagem da mesma (Equação 4).

$$D = M / V \quad (4)$$

Onde:

D = Densidade aparente (g/mL ou g/cm³);

M = Massa da biomassa (g);

V = Volume da proveta (mL ou cm³).

4.6 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade (H), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (CZ). As amostras da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C) foram caracterizadas pelos seguintes métodos: umidade (ASTM D 3173-85), material volátil e cinzas (ASTM D 2415-66), carbono fixo por diferença de valores.

4.7 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A análise elementar foi realizada a fim de determinar a composição percentual dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio (CNH) das amostras da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C). A análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP).

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Esta análise foi realizada a fim de verificar a perda de massa em função da temperatura em um ambiente de atmosfera controlada. As amostras foram enviadas para o Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP). A determinação da perda de massa das amostras da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C) foram realizadas no equipamento DSC Q10 - TA instruments.

4.9 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Técnica utilizada para a caracterização e identificação de agrupamentos químicos de materiais orgânicos e inorgânicos, a fim de identificar os grupos funcionais/ composição das amostras da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C). A técnica foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Central Analítica IQ-USP) que obteve os compostos químicos na região de espectro no intervalo de 4000 - 400 cm^{-1} em pastilha de KBr pelo equipamento Frontier.

4.10 pH

Para a obtenção do pH das amostras da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C) foi realizado o ensaio em um erlenmeyer de 200 mL com 1 g de carvão e 100 mL de água deionizada. Em que foi aquecido em ponto de ebulição por 5 minutos, logo após retirou-se e esperou resfriar em temperatura ambiente. Depois da amostra resfriada adicionou-se 100 mL de água deionizada e mediu-se o pH com um pH-metro de marca Orion Star, modelo A201. O método foi realizado conforme a norma JIS K1474.

4.11 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO- pH_{pcz}

O Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) é considerado o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. Para a definição do pH_{pcz} do carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C), foram necessários o preparo de 11 erlenmeyer contendo 0,05 g de carvão e 50 mL de solução de NaCl (0,10 mol. L⁻¹). Cada amostra teve seu pH ajustado em um intervalo de 2 a 12, para isso foi necessário a utilização das soluções de HCl (0,50 mol L⁻¹) ou NaOH (0,50 mol. L⁻¹). Após o preparo das amostras, as mesmas foram submetidas à agitação constante

de 100rpm em uma mesa agitadora Shaker (modelo TE 141, TECNAL) por um período de 24 horas em temperatura ambiente. A leitura do pH final foi realizada após o procedimento descrito com o auxílio de um pHmetro de bancada e por meio da média foi encontrado o pH_{pcz} (TANG et al., 2019; YIN et al., 2019).

4.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A estrutura superficial das amostras da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C) foram observadas pelo equipamento marca Hitachi, modelo TM 3000. O método utilizado foi o da Microscopia Eletrônica de Varredura no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.13 DETERMINAÇÃO DE NÚMERO DE IODO - (I₂)

O número de Iodo é determinado pela NBR 12073:1991, o percentual de iodo adsorvido é realizado para estimar a capacidade de adsorção de moléculas de baixa massa molecular, o ensaio é realizado com iodo adsorvido em 1,0 g de carvão pulverizado. A análise auxilia nas informações referentes a área superficial do carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C), verificação de existência de microporos (< 2 nm).

4.14 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADES - BET/JHS/N₂

A determinação de área superficial específica e análise da porosidade foram determinadas por adsorção de nitrogênio para os carvões (CCA 500 e CACCA 700 °C). O método utilizado foi o BET que mede a adsorção física do gás N₂ (77 K), assim como o tamanho, diâmetro e área superficial do do carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C). A análise foi realizada na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelo Centro Tecnológico – CTC.

4.15 PLANEJAMENTO PLACKETT-BURMAN (PB) – ADSORÇÃO VERMELHO CONGO

Alguns fatores como temperatura de operação, concentração do adsorbato, tempo de adsorção, massa de adsorbente, velocidade de agitação e pH do adsorbato são alguns dos fatores

que afetam a eficácia da adsorção. Portanto, a otimização dos parâmetros é necessária para identificar os parâmetros ideais, além de auxiliar na redução de tempo e custos (Tabela 6).

Tabela 6 - Níveis do planejamento experimental empregados no processo de adsorção do corante

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura (°C)	20	25	30
Concentração do vermelho congo (mg/L)	20	40	60
Tempo de adsorção (min.)	10	20	30
Massa de carvão ativado (g)	0,20	0,50	0,80
Velocidade de agitação (rpm)	71	119	167
pH da solução vermelho congo	6,0	8,0	10

Fonte: Autora, 2022.

Para a análise dos efeitos foi escolhido uma matriz Plackett-Burman (PB) com 12 ensaios + 3 ensaios no ponto central, totalizando 15 ensaios (Tabela 7). Os resultados foram analisados através do software *Protimiza Experimental Design* e as respostas analisadas foram: (a) absorvância do filtrado, (b) eficiência de remoção (%) e (c) razão de adsorção Q.

Tabela 7 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento PB, teste de vermelho congo.

Ordem dos Experimentos	1 (°C)	2 (mg/L)	3 (min)	4 (g)	5 (rpm)	6 pH
1	1 (30)	-1 (20)	1 (30)	-1 (0,2)	-1 (71)	-1 (6,0)
2	1 (30)	1 (60)	-1 (10)	1 (0,8)	-1 (71)	-1 (6,0)
3	-1 (20)	1 (60)	1 (30)	-1 (0,2)	1 (167)	-1 (6,0)
4	1 (30)	-1 (20)	1 (30)	1 (0,8)	-1 (71)	1 (10)
5	1 (30)	1 (60)	-1 (10)	1 (0,8)	1 (167)	-1 (6,0)
6	1 (30)	1 (60)	1 (30)	-1 (0,2)	1 (167)	1 (10)
7	-1 (20)	1 (60)	1 (30)	1 (0,8)	-1 (71)	1 (10)
8	-1 (20)	-1 (20)	1 (30)	1 (0,8)	1 (167)	-1 (6,0)
9	-1 (20)	-1 (20)	-1 (10)	1 (0,8)	1 (167)	1 (10)
10	1 (30)	-1 (20)	-1 (10)	-1 (0,2)	1 (167)	1 (10)
11	-1 (20)	1 (60)	-1 (10)	-1 (0,2)	-1 (71)	1 (10)
12	-1 (20)	-1 (20)	-1 (10)	-1 (0,2)	-1 (71)	-1 (6,0)
13	0 (25)	0 (40)	0 (20)	0 (0,5)	0 (119)	0 (8,0)
14	0 (25)	0 (40)	0 (20)	0 (0,5)	0 (119)	0 (8,0)
15	0 (25)	0 (40)	0 (20)	0 (0,5)	0 (119)	0 (8,0)

Onde os fatores são: (1) temperatura de operação, (2) concentração do corante vermelho do congo, (3) tempo de adsorção, (4) massa de carvão ativado, (5) velocidade de agitação e (6) pH da solução vermelho do congo.

Fonte: Autora, 2022.

O PB foi utilizado para verificação do efeito dos fatores no processo de adsorção do corante vermelho congo, cada erlenmeyer foi preenchido com 30 mL de solução conforme o planejamento. Os domínios dos efeitos estudados estão de acordo com dados do carvão CACCA 700 °C e conforme a literatura (NIEDERSBERG, 2012; WANG et al., 2022).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTOS DOS CARVÕES PIROLÍTICO CCA

O planejamento DCCR da ordem de $2^2 + 2 \times 2$ pontos axiais + 3 experimentos no ponto central com os rendimentos de cada ensaio. O fator de resposta analisado no planejamento foi rendimento percentual dos carvões produzidos mediante a investigação de alguns fatores como Temperatura do reator ($^{\circ}\text{C}$) e Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) em um tempo de residência de 60 minutos.

O planejamento DCCR foi escolhido para a análise de fatores que são partes do processo de pirolítico, a fim de encontrar as melhores condições de rendimento e otimização de tempo e custos do processo. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) - 2^2

Ensaio	Fatores / Níveis Codificados		Fatores / Níveis Descodificados		
	1	2	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	Rendimento do carvão CCA (%)
1	-	-	400	15	44,78
2	+	-	600	15	31,87
3	-	+	400	25	43,92
4	+	+	600	25	31,67
5	-1,4	0	360	20	49,96
6	+1,4	0	640	20	27,72
7	0	-1,4	500	13	35,27
8	0	+1,4	500	27	35,25
9 (PC)	0	0	500	20	34,87
10 (PC)	0	0	500	20	34,19
11 (PC)	0	0	500	20	34,34

PC: Ponto Central

Fonte: Autora, 2022.

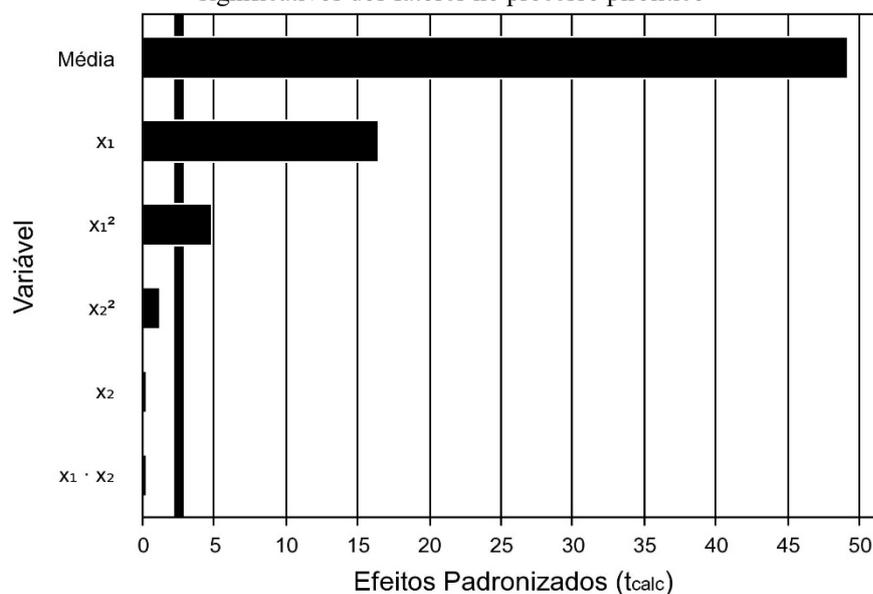
A decomposição da biomassa ocorre por vários estágios no processo pirolítico e a temperatura e taxa de aquecimento são os fatores que podem influenciar no rendimento dos

produtos. A eliminação da umidade e formação de voláteis estão diretamente ligados no percentual do rendimento do produto sólido (YADAV et al., 2019).

O experimento com melhor rendimento (49,95%) de carvão CCA foi na temperatura de 360 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min., ensaio 5. E o de menor rendimento (27,72%) foi no ensaio 6, nas condições de temperatura de 640 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min. Observa-se que os rendimentos do ponto central não sofreram variação, apresentando repetições genuínas do processo.

Por meio do diagrama de Pareto é possível verificar que a temperatura linear (X_1) e quadrática (X_1^2) foram os únicos fatores que influenciam no rendimento do carvão, considerando um $p \leq 0,05$. Portanto quanto maior a temperatura menor o rendimento do carvão. Os demais fatores não apresentaram efeito significativo na produção e rendimento dos carvões, conforme Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de Pareto do planejamento Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) – Efeitos significativos dos fatores no processo pirolítico



Variáveis: X_1 – temperatura linear, X_2 - taxa de aquecimento linear, X_1^2 - temperatura quadrática, X_2^2 - taxa de aquecimento quadrática, $X_1 \cdot X_2$ – efeito de interação.

Fonte: Autora, 2022.

Os resultados obtidos foram calculados através dos coeficientes de regressão (Tabela 9). Observou-se que apenas a temperatura linear (X_1) e quadrática (X_1^2) foram estatisticamente significativas ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$), portanto, quanto maior a temperatura menor o rendimento do carvão pirolítico de CCA.

Tabela 9 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos do processo de produção de carvão pirolítico CCA, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coefficientes regressão	Erro Padrão	T _{calc} (5)	p-valor
Média	34,47	0,7	49,15	0,0000
x₁ (L)	-7,08	0,43	-16,48	0,0000
x₁² (Q)	2,44	0,51	4,77	0,0050
x ₂ (L)	-0,14	0,43	-0,32	0,7642
x ₂ ² (Q)	0,65	0,51	1,27	0,2600
x ₁ · x ₂	0,17	0,61	0,27	0,7967

$R^2 = 0,9833$; $T_{\text{tabelado}}(5; 5; 0,05) = 2,23$

Onde: Temperatura linear (x_1); Temperatura quadrática (x_1^2); Taxa de aquecimento linear (x_2) e Taxa de aquecimento quadrática (x_2^2).

Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 10 mostra os resultados experimentais para os fatores estudados no processo pirolítico. A Equação 5 descreve o rendimento do carvão CCA previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas. Todos os efeitos estão representados na equação, embora alguns não tenham significância.

$$\text{Carvão CCA } 500 \text{ }^\circ\text{C} (\%) = 34,47 - 7,08X_1 + 2,44 X_1^2 + 0,14 X_2 + 0,65X_2^2 + 0,17 X_1 \cdot X_2 \quad (5)$$

Onde: X_1 = Temperatura linear (x_1); Temperatura quadrática (x_1^2); Taxa de aquecimento linear (x_2) e Taxa de aquecimento quadrática (x_2^2).

Tabela 10 - ANOVA para a produção do carvão pirolítico CCA

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	434,5	5	86,9	58,9	0,00019
Resíduos	7,4	5	1,5		
Falta de Ajuste	7,1	3	2,4	18,6	0,05145
Erro Puro	0,3	2	0,1		
Total SS	441,9	10			

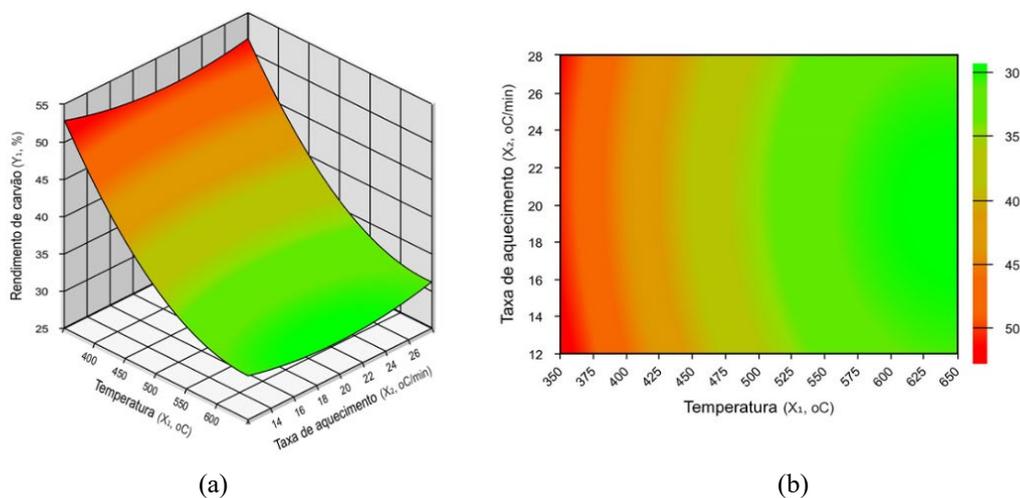
$R^2 = 0,9833$; $F_{\text{tabelado}}(5; 5; 0,05) = 5,05$ e $F_{\text{tabelado}}(3; 2; 0,05) = 19,16$

Fonte: Autora, 2022.

A análise de variância indicou uma porcentagem de variação explicada (R^2) de 98,33% e $F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado} , representando que o modelo se encontra ajustado estatisticamente. O R^2 mostra que esse modelo é adequado para analisar o rendimento do carvão em relação aos parâmetros de produção. Portanto, é possível verificar que apenas a temperatura teve influência na produção e rendimento do carvão pirolítico CCA. Conforme pode ser verificado na superfície de resposta e curva de contorno (Figura 18) a menor temperatura

pirolítica (360°) foi a que produziu um maior rendimento de carvão, decaindo, portanto, esse conforme sofria o aumento de temperatura.

Figura 18 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para a obtenção do processo pirolítico do carvão CCA, fatores temperatura (°C) e taxa de aquecimento (°C/ min)



Fonte: Autora, 2022.

5.2 RENDIMENTO DO CARVÃO ATIVADO CCA 700 °C

As condições de temperatura a 500 °C e taxa de aquecimento de 20 °C / min., foram utilizadas para o processo de ativação física. O carvão CACCA teve rendimento médio de 25,24%.

5.3 CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA E DOS CARVÕES PRODUZIDOS CCA 500 °C E CACCA 700 °C

As propriedades da biomassa são parâmetros de qualidade importantes para transporte, armazenamento e utilização final. Os resultados obtidos para a biomassa CCA mediante os ensaios, estão descritos abaixo por meio de tabelas e discussões, bem como a análise dos dados e comparações com outras biomassas presentes na literatura.

5.3.1 Densidade Aparente

Os resíduos agrícolas apresentam variedades em suas formas, granulometria, teor de umidade e densidade, que influenciam no processo de compactação e produção de briquetes. Esses resíduos por apresentarem baixa densidade, grandes custos de manuseio, transporte e

armazenamento dificultam sua logística de utilização (OKOT, BILSBORROW e PHAN, 2019). Uma das formas de viabilizar a utilização dessas biomassas é aumentar a densidade por meio da briquetagem, provocando uma redução dos vazios entre as partículas (NAGARAJAN e PRAKASH, 2021).

A densidade volumétrica aparente para a biomassa e carvões é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Densidade aparente das amostras da biomassa lignocelulósica e seus respectivos carvões

Amostra	Densidade (g/mL)
Biomassa CCA	0,264
Carvão CCA 500°C	0,101
Carvão ativado CACCA 700°C	0,107

Fonte: Autora, 2022.

5.3.2 Análise Imediata

Os estudos que avaliam e determinam a composição química os resíduos são necessários para a escolha do processo de tratamento da biomassa, a fim de obter um produto final com bons rendimentos. Assim como, a determinação da composição do carvão serve para estimar a qualidade e controlar as condições em que será utilizado. Esta análise ajuda a quantificar constituintes como umidade, carbono fixo, matéria volátil e cinzas (Tabela 12).

Tabela 12 - Análise imediata

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Material Volátil (%)	Carbono Fixo (%)
Biomassa CCA	7,03	6,33	80,74	5,90
Carvão CCA 500°C	3,34	24,12	29,58	42,96
Carvão ativado CACCA 700°C	7,88	26,83	32,93	32,34

Fonte: Autora, 2022.

A umidade é um dos fatores que influencia na produção e qualidade dos briquetes. Com o teor de umidade elevado demanda mais energia e influência na queima da biomassa vegetal, dificultando no processo de transferência de calor. Para valores de umidade superiores a 10% é indicado utilizar a biomassa em outros processos que não seja a geração de energia (AHMED et al., 2020; SINGH et al., 2020; SETTER et al., 2020; AHMAD et al., 2021).

A quantidade de materiais voláteis da biomassa representa sua conversão em vapor e gás após a influência da temperatura, taxa de aquecimento e a composição da matéria prima. Portanto, quanto maior a quantidade de voláteis maior será a reatividade e a ignição. Resíduos lignocelulósicos têm maior facilidade de ignição quando comparados com resíduos carbonosos (carvão) (SETTER et al., 2020).

Valores de carbono fixo são indicativos do poder calorífico dos briquetes e está associado a velocidade de queima. Portanto, o processo de combustão da biomassa é mais lento quando os valores de carbono fixo são menores. Os componentes inorgânicos presentes na biomassa lignocelulósica, influencia diretamente na quantidade de cinzas, sendo que teores elevados de cinza tendem a influenciar fortemente no processo de pirólise e nas propriedades do carvão adquirido, além de entupir e corroer os equipamentos (SILVA et al., 2019; LUBWAMA et al., 2020; SETTER et al., 2020; JUNIOR et al., 2020).

SILVA et al. (2019), realizaram um estudo com diferentes biomassas residuais que apresentaram características semelhantes à da CCA. No carvão a quantidade de umidade pode ser indicativa de capacidade adsortiva. À medida que a umidade aumenta o teor de adsorção diminui, visto que a água ocupa os poros que seriam utilizados no processo de adsorção (SANTOS et al., 2015; ZHU et al., 2021). Com o aumento da temperatura o teor de material volátil tende a diminuir, enquanto a quantidade de cinzas e carbono fixo aumentam, além de influenciar na formação de grandes poros e aumentar a área superficial. Um teor de cinzas elevado influencia diretamente no processo de adsorção, uma vez que altera as interações entre a superfície do adsorvente (JING et al., 2018; ZHAO et al., 2018; JUNIOR et al., 2020; SETTER et al., 2020; SAMAL et al., 2021; TOMCZYK et al., 2020).

O carvão ativado na temperatura de 700 °C apresentou um teor de carbono menor que carvão pirolítico na temperatura de 500 °C (Tabela 12), isso pode ter ocorrido por uma possível quebra na estrutura aromática do carvão, formando mais cinzas e fornecendo uma menor quantidade de carvão produzido.

5.3.3 Análise Elementar (CHN)

A biomassa lignocelulósica tem como seus principais constituintes elementares do combustível são o carbono, hidrogênio e oxigênio, além de teores relativamente baixos de nitrogênio (N) e enxofre (S) (HUANG e LO, 2020).

A Tabela 13 apresenta a composição elementar da biomassa (CCA), carvão pirolítico (CCA 500 °C) e carvão ativado (CACCA 700 °C). Os valores apresentados da composição da

biomassa estão próximos ao de outros autores (Braga et al., 2015; CALIXTO et al, 2022). Para uma melhor eficiência de queima da biomassa o percentual de carbono deve ser maior que o de oxigênio. Como esperado, as amostras são ricas em carbono e esse valor tende a aumentar quando submetidas ao processo pirolítico, conforme pode ser observado (VELUSAMY; SUBBAIYAN; THANGAM, 2021). Entretanto, para que a quantidade de carbono do carvão pirolítico não seja reduzido é necessário fazer a ligação com as propriedades termogravimétrica da biomassa, pois é por meio de suas características que é possível destacar as melhores zonas de temperatura para formação de carvão com maiores quantidades de carbonos estáveis.

Tabela 13 - Composição elementar da biomassa e carvões

Amostras	C	N	H	O*
Biomassa CCA (%)	43,43	6,22	1,16	49,19
Carvão CCA 500 °C (%)	60,30	3,09	2,30	34,31
Carvão ativado CACCA 700 °C (%)	56,94	1,83	1,35	39,88

*Por diferença

Fonte: Autora (2018).

O principal objetivo do carvão produzido no processo pirolítico é armazenar carbono de maior estabilidade, justificado pelo aumento de temperatura e redução do produto sólido. O tempo de residência também é responsável em aumentar o teor de carbono fixo em consequência da liberação de material volátil (HU et al., 2021).

O menor teor de carbono do carvão ativado CACCA 700 °C pode estar associado a quebra de estrutura aromática com a elevação da temperatura.

5.3.4 Determinação pH

O pH interfere diretamente nas características de adsorção por meio da separação dos grupos funcionais nos sítios da superfície adsorvente (SURESH S. et al., 2021b).

A **Tabela 14** informa valores do pH da biomassa e dos carvões produzidos no processo pirolítico. O valor de pH encontrados para a amostra da biomassa representa natureza ácida enquanto que para os carvões produzidos são de natureza básica.

Tabela 14 - Valores estimados do pH da biomassa CCA e dos carvões produzidos

Amostra	pH
Biomassa CCA	4,86
Carvão CCA 500 °C	9,82
Carvão ativado CACCA 700 °C	10,38

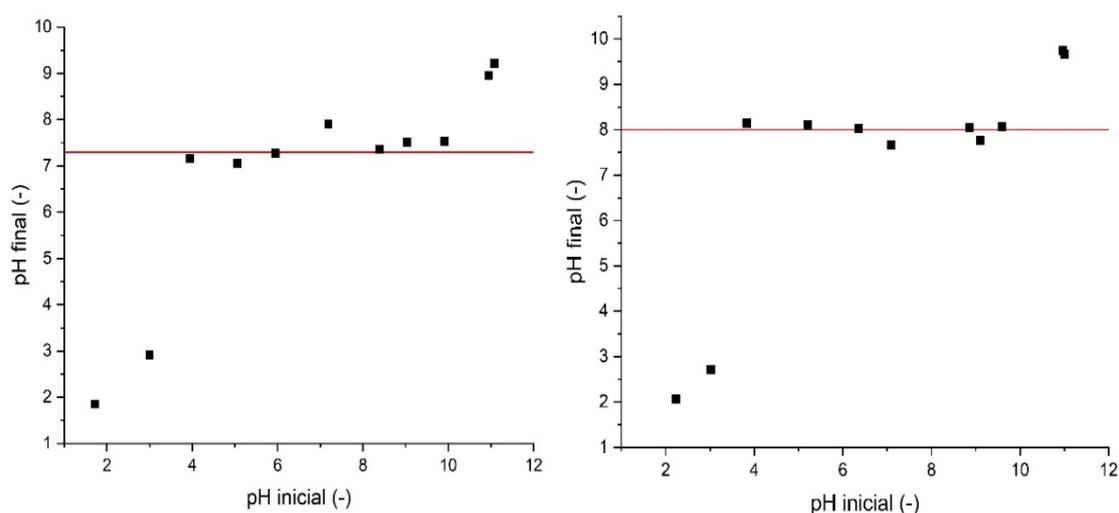
Fonte: Autora, 2022.

O valor de pH elevado dar-se pelo aumento da temperatura pirolítica e o teor elevado de cinzas juntamente com grupos funcionais de oxigênio que sucedem no processo, tornando mais estável a partir da temperatura de 600 °C que é quando todos os sais alcalinos são liberados da estrutura pirolítica. Portanto, carvões básicos tendem a ter presença de sais como carbonatos, cloreto de potássio e cálcio nas cinzas (TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, 2020).

5.3.5 pH Carga de Ponto Zero – pH_{pcz}

Os valores de pH carga de ponto zero é um fator influente no processo de adsorção. O pH_{pcz} é o valor de pH em que o carvão pirolítico e ativado tem cargas de superfícies nulas. Portanto, os valores de pH_{pcz} do carvão CCA 500 °C é 7,4 e do carvão ativado 700 °C é 8,0, conforme estão demonstrados na Figura 19.

Figura 19 - Gráficos do pH_{pcz} do carvão CCA 500 °C e carvão ativado CACCA 700 °C, respectivamente



Fonte: Autora, 2022.

Para soluções com pH abaixo do pH_{pcz} a superfície do adsorvente é carregada positivamente e quando o pH da solução for acima do pH_{pcz} a superfície do adsorvente é carregada negativamente, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos e aniônicos,

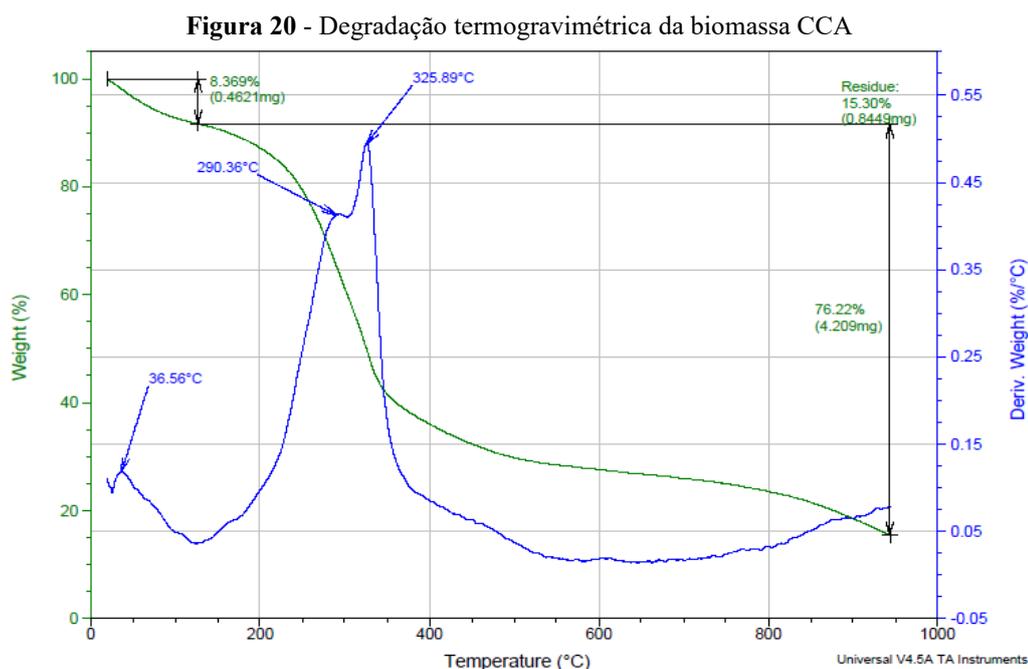
respectivamente (ZOLGHARNEIN et al., 2017). Portanto, é possível observar que a adsorção pode apresentar melhores resultados quando a solução é carregada negativamente devido a interação eletrostática entre ela e o carvão CCA 500 °C e CACCA 700 °C.

5.3.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

A degradação térmica de uma amostra geralmente ocorre em três estágios que podem ser verificados por meio da variação de peso e temperatura de degradação térmica. Estágio I ocorre desde a temperatura ambiente até 150 °C e é marcado pela desidratação da umidade e remoção de alguns componentes orgânicos da biomassa, o Estágio II ocorre entre as temperatura de 150 °C a 500 °C sendo marcado por uma perda de peso considerável com a desvolatilização dos componentes químicos, principalmente hemicelulose, celulose e uma pequena parte da lignina, já o Estágio III ocorre em temperaturas superiores a 500°C com uma pequena perda de massa e a degradação da lignina (WANG et al., 2017; LUBWAMA et al., 2019; SETTER et al., 2020; AUP-NGOEN et al., 2020).

Na curva de TG pode-se observar diferentes inclinações que são compostas pela intensidade de perda de massa correspondente a alguns fenômenos interligados a composição lignocelulósica da amostra.

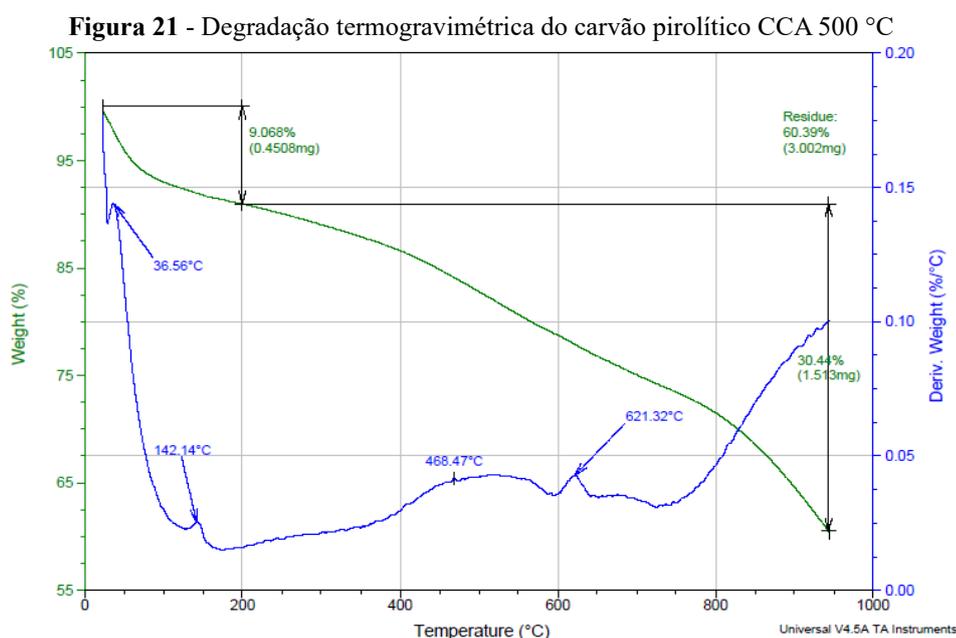
A **Figura 20** mostra a degradação termogravimétrica da biomassa CCA.



Fonte: Autora, 2022.

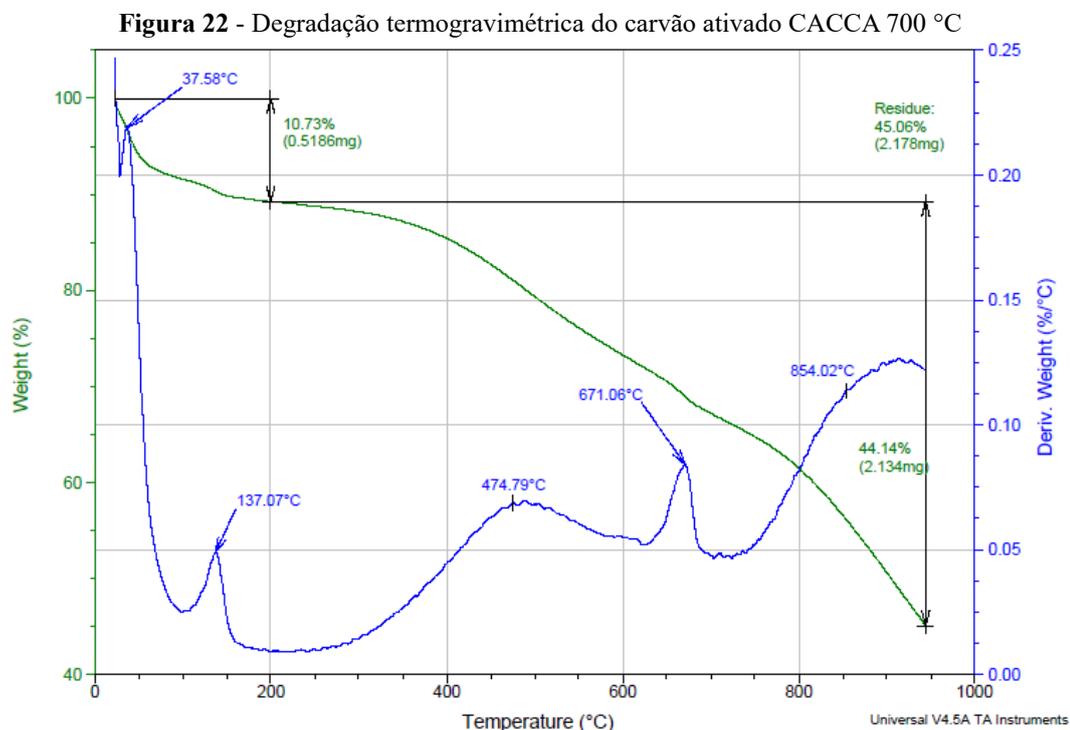
A **Figura 20** mostra o comportamento térmico da biomassa CCA por meio da técnica TGA para as curvas de TG e DTG, os valores ficaram próximos aos das análises das Tabelas 12 e 13. Entre a temperatura ambiente até a faixa de 150 °C a amostra perdeu cerca de 8,39% de massa correspondente a umidade e alguns compostos voláteis de baixo peso molecular. O segundo estágio também conhecido como desvolatilização da biomassa ocorreu entre as temperaturas de 150 a 400 °C, com a eliminação da hemicelulose e celulose, o maior pico de degradação da biomassa ocorreu nessa fase com uma perda de massa de quase 50%. Já o terceiro estágio está na faixa de 400 a 750 °C que tem como característica a decomposição da lignina. A partir da temperatura de 750 °C percebe-se que a uma inclinação na curva mostrando grande quebra dos compostos e formação de cinzas. Tanto o estágio dois e três são responsáveis pela eliminação do material volátil da biomassa. A quantidade de resíduo no final do processo termogravimétrico foi de 15,30% que corresponde a carbono fixo e cinzas (BRAGA et al., 2015; AÇIKALIN, 2021).

A Figura 21 observa-se a decomposição termogravimétrica do carvão pirolítico CCA 500 °C. O intervalo de temperatura até 200 °C apresentou dois picos que surgiram nas temperaturas de 36,56 e 142,14 °C e estão ligados diretamente na eliminação da umidade. De 700 a 900 °C surgiram vários picos que são responsáveis pela decomposição e oxidação do carvão com uma perda de massa de 30,44%. A partir da temperatura de 700 °C a amostra sofre a volatilização e formação de compostos inorgânicos (WANG et al., 2019). Percebe-se que a partir da temperatura de 325,89 °C a decomposição da lignina teve uma queda brusca resultando na zona de melhor decomposição e formação de carvão na faixa de 400 a 600 °C.



Fonte: Autora, 2022.

A **Figura 22** mostra o comportamento termogravimétrico do carvão ativado na temperatura de 700 °C. Até 200 °C surgiram dois picos correspondentes a eliminação da umidade, valores próximos ao do carvão de 500 °C. Já entre a temperatura de 200 a 900 °C apareceram três picos com perda de massa total de 44,14% referente as temperaturas de 474,79 °C, 671,06 °C e 854,02 °C. A temperatura de 854,02 °C possivelmente é referente a quebra da lignina e formação de compostos inorgânicos. O processo obteve uma quantidade 45,06% de resíduo. O alto percentual de voláteis está diretamente relacionado a perda de peso de uma amostra. Como pode ser verificado na Tabela 12 e nas Figuras 20, 21 e 22 as maiores perdas de massas das amostras de CCA foram para biomassa, carvão 700 °C e carvão 500 °C, respectivamente (PUIG-GAMERO et al., 2018; WANG et al., 2019).



Fonte: Autora, 2022.

O comportamento apresentado nas análises termogravimétrica (Figuras 20, 21 e 22) da biomassa e dos carvões estão próximos dos valores apresentados na análise imediata (Tabela 12).

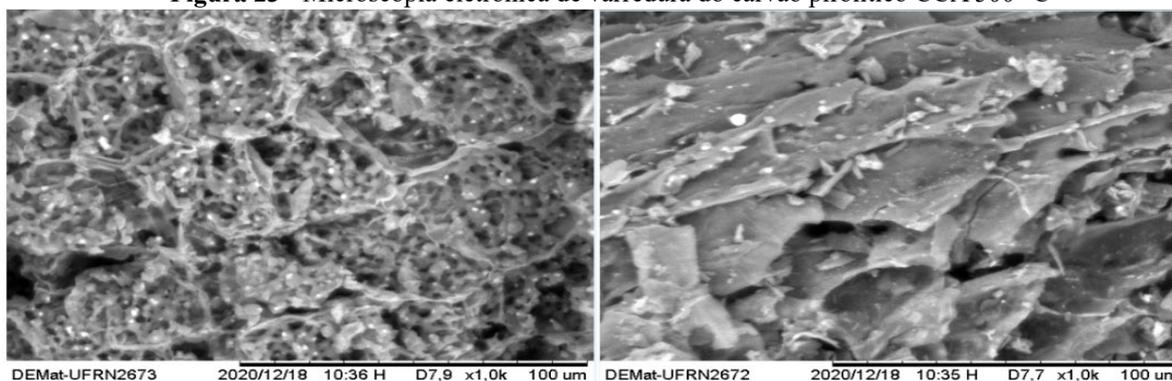
A condição de ponto central (PC) do planejamento experimental DCCR (Tabela 4) foi escolhida para o processo de ativação física com base na degradação termogravimétrica da biomassa (**Figura 20**). Percebe-se que na zona de temperatura de 400 a 600 °C ocorre a formação de carvão devido ao início da decomposição da lignina, e a conclusão da evaporação da água, da degradação da celulose e hemicelulose (AÇIKALIN, 2021). O comportamento de

menor rendimento (25,24%), menor quantidade de carbono, maiores teores de material volátil e cinzas do carvão ativado a 700 °C pode estar associado a quebra de estruturas estáveis ligados à lignina e a compostos orgânicos fixos, conforme é observado uma ascensão na curva termogravimétrica a partir da temperatura de 700 °C (Figura 21 e 22).

5.3.7 MEV - Descrição das Superfícies do Carvão Pirolítico CCA 500 °C e CACCA 700 °C

A Figura 23 mostra as partículas do carvão CCA 500 °C com magnitudes de 1000 e ampliação de 100 um. Na estrutura do carvão é possível perceber que existe dois tipos de estruturas, sendo uma de natureza rugosa com formação de cavidades e outra laminar com cavidades e fissuras.

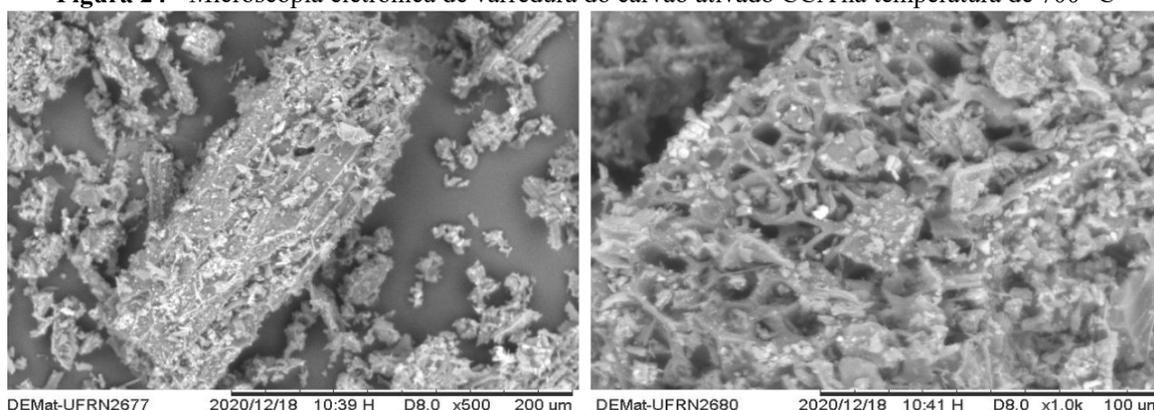
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão pirolítico CCA 500 °C



Fonte: Autora, 2022.

Percebe-se que o carvão é formado por partículas rugosa com superfície porosa irregular com formação de cavidades, podendo ter sido causado devido a liberação de material volátil (Figura 23).

A Figura 24 mostra as partículas do carvão ativado CACCA 700 °C com magnitudes de 500 e 100 e ampliação de 200 e 100 um. A técnica de microscopia eletrônica de varredura é aplicada nos adsorventes, afim de observar alterações morfológicas da superfície do carvão antes e depois de sua ativação. Assim é possível observar a aglomeração dos poros, porosidade superficial dentre outros (SOLANGI et al., 2021). Os orifícios formados na superfície do carvão podem ser devido a eliminação dos materiais voláteis durante o processo pirolítico e a presença de micro cristais na superfície do adsorvente que podem ser devido a presença de substância inorgânicas, pois é sabido que a estrutura sofre influência desde as propriedades de origem da biomassa, bem como dos fatores empregado no processo pirolítico (BIAGINI, 2008; PAZ et al., 2021).

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado CCA na temperatura de 700 °C

Fonte: Autora, 2022.

5.3.8 Análise da Área Superficial e Porosidades - BET/JHS/N2

Com o aumento da temperatura na ativação física ocorre a formação de novos poros, aumento do tamanho dos poros e pode fornecer uma maior mesoporosidade ($\text{\O} 2 - 50 \text{ nm}$) ao carvão ativado (SEKHON, KAUR, PARK; 2021). A Tabela 15 mostra as características da porosidade dos carvões.

Tabela 15 - Características da porosidade do carvão pirolítico CCA 500 °C e carvão ativado CACCA 700 °C

Carvão	Área de superfície específica (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Tamanho de poro (cm)
CCA 500 °C	1,892	0,0067	$3,55 \times 10^{-7}$
Ativado CACCA 700 °C	496,0	0,0804	$2,39 \times 10^{-7}$

Fonte: Autora, 2022.

Os resultados de área de superfície específica, volume de poro e tamanho de poro são apresentados na Tabela 15. A área de superfície do carvão pirolítico CCA 500 °C foi pequena, portanto, fica evidente que as condições de pirólise e de ativação física são importantes para melhorias na superfície do carvão, visto que a área de superfície específica aumentou aproximadamente em 260 vezes após o processo de ativação física.

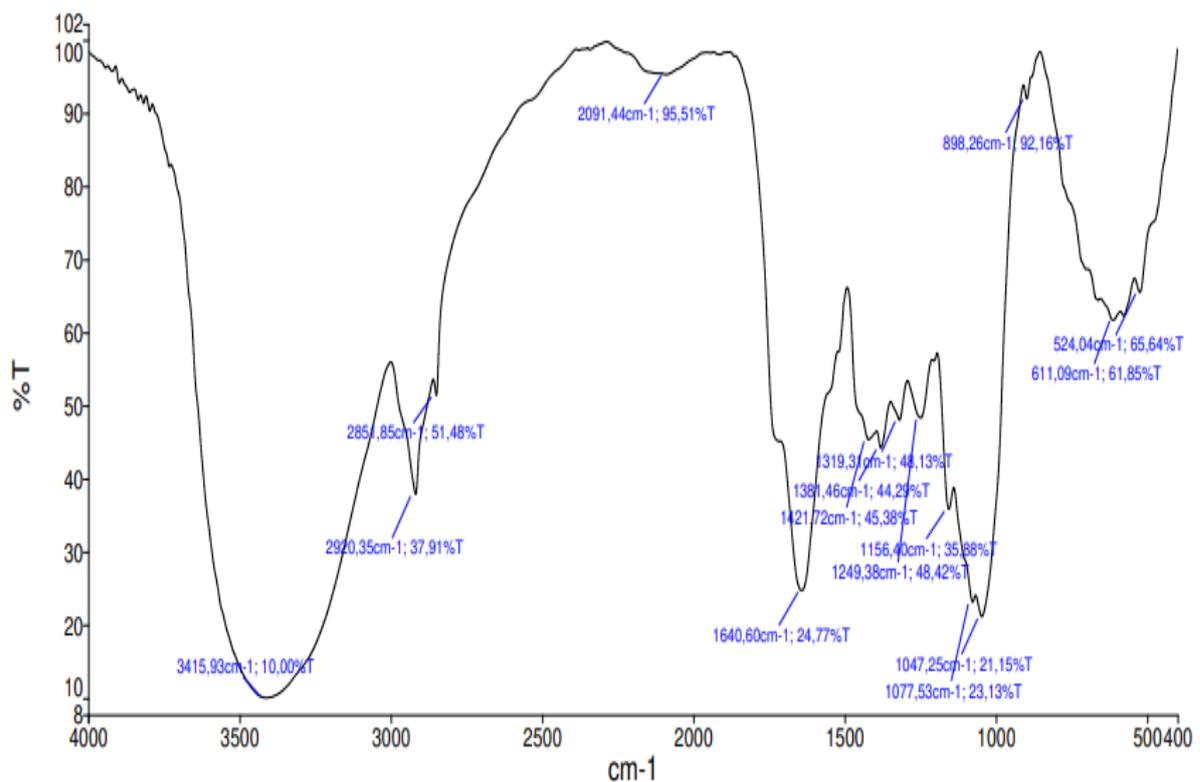
Com os dados da Tabela 15, fica evidente que os poros do carvão CCA 500 °C e carvão ativado CACCA 700 °C estão concentrados no intervalo de 2 – 50 nm, portanto, são classificados em mesoporosos, característica que também foi encontrada por outros autores (BELTRAME et al., 2018). O aumento de volume de poros para o carvão CACCA 700 °C pode ser justificado em decorrência ao processo de ativação.

5.3.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier (FTIR)

A biomassa lignocelulósica do abacaxi e seus carvões pirolítico possuem em sua composição vários grupos funcionais que absorvem radiação em diferentes comprimentos de ondas. As Figuras (25, 26, 27) representam os espectros da biomassa CCA, carvão pirolítico CCA 500 °C e carvão ativado CACCA 700 °C, respectivamente e todos foram interpretados segundo Silverstein et al. (2007), BRAGA et al. (2015), FAREEZ et al. (2018), CALIXTO et al. (2022) e SENGAR et al. (2022).

O espectro de infravermelho da biomassa CCA mostra os picos onde ocorre deformações, estiramentos, alongamentos e presença de alguns grupos funcionais presente na amostra conforme é apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Espectro infravermelho da biomassa CCA



Fonte: Autora, 2022.

A interpretação da Figura 25 é realizada a fim de mostrar os grupos funcionais presente na biomassa CCA a partir dos principais picos, área de absorção. Essa análise é detalhada na Tabela 16.

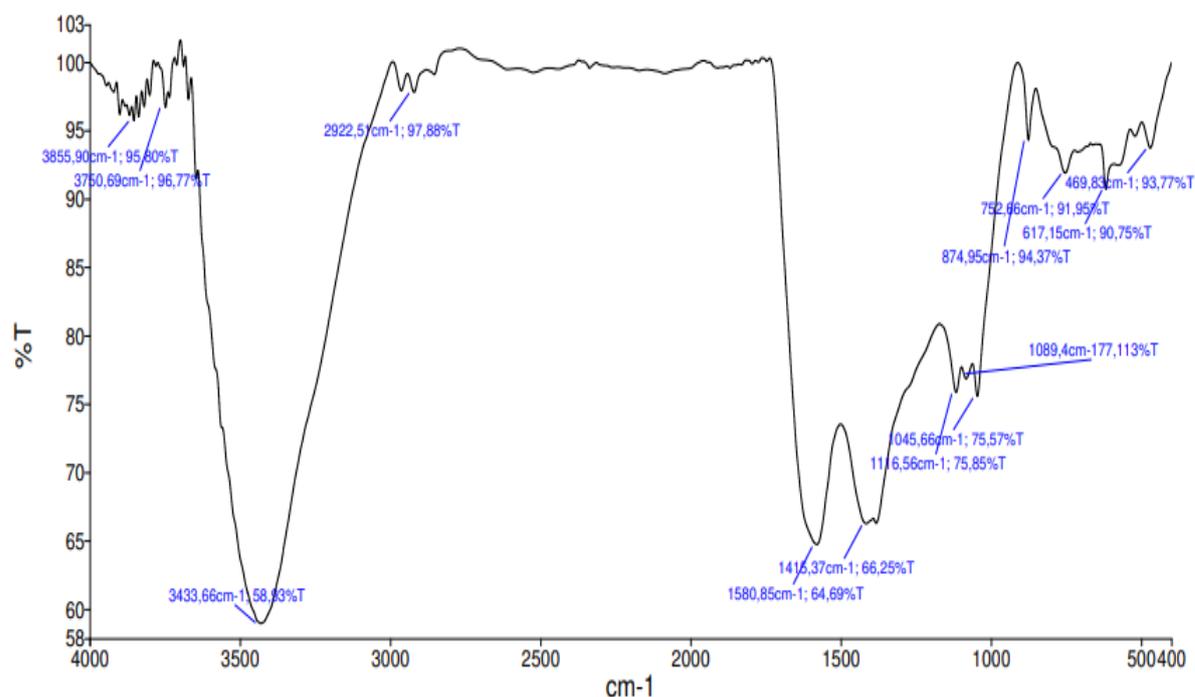
Tabela 16 - Interpretação do espectro infravermelho da biomassa CCA

Pico	Área de absorção (cm ⁻¹)	Transmitância (%)	Grupos Funcionais
1	3415,93	10,0	Deformação O – H, ligados por hidrogênio e água.
2	2920,35	37,91	Estiramento C-H, decomposição do composto lignocelulósico, principalmente celulose.
3	2851,85	51,48	Estiramento –CH, representado pelo grupo metil.
4	2091,44	95,51	Deformação correspondente ao alongamento – OH do grupo hidroxila.
5	1640,60	24,77	Alongamento dos anéis de benzeno C=C presentes na lignina.
6	1421,72	45,38	Deformação correspondente ao alongamento O-CH atribuída aos alcoóis (frutose).
7	1381,46	44,29	Deformação axial de CH, alongamento O-H e C-O presente na lignina
8	1319,31	48,13	Presença de grupos (C–O) de ácido carboxílico, grupos alcoólicos, fenólicos, éter e éster.
9	1249,38	48,42	Atribuída ao alongamento C-O e C-C em anéis aromáticos.
11	1077,53	23,13	Estiramento C-O característico de álcool, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos.

Fonte: Autora, 2022.

O espectro de infravermelho do carvão pirolítico CCA 500 °C mostra os picos onde ocorre deformações, estiramentos, alongamentos e presença de alguns grupos funcionais presente na amostra conforme é apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Espectro infravermelho do carvão pirolítico CCA 500 °C



Fonte: Autora, 2022.

A interpretação da Figura 26 é realizada a fim de mostrar os grupos funcionais presente no carvão pirolítico CCA 500°C a partir dos principais picos, área de absorção. Essa análise é detalhada na Tabela 17.

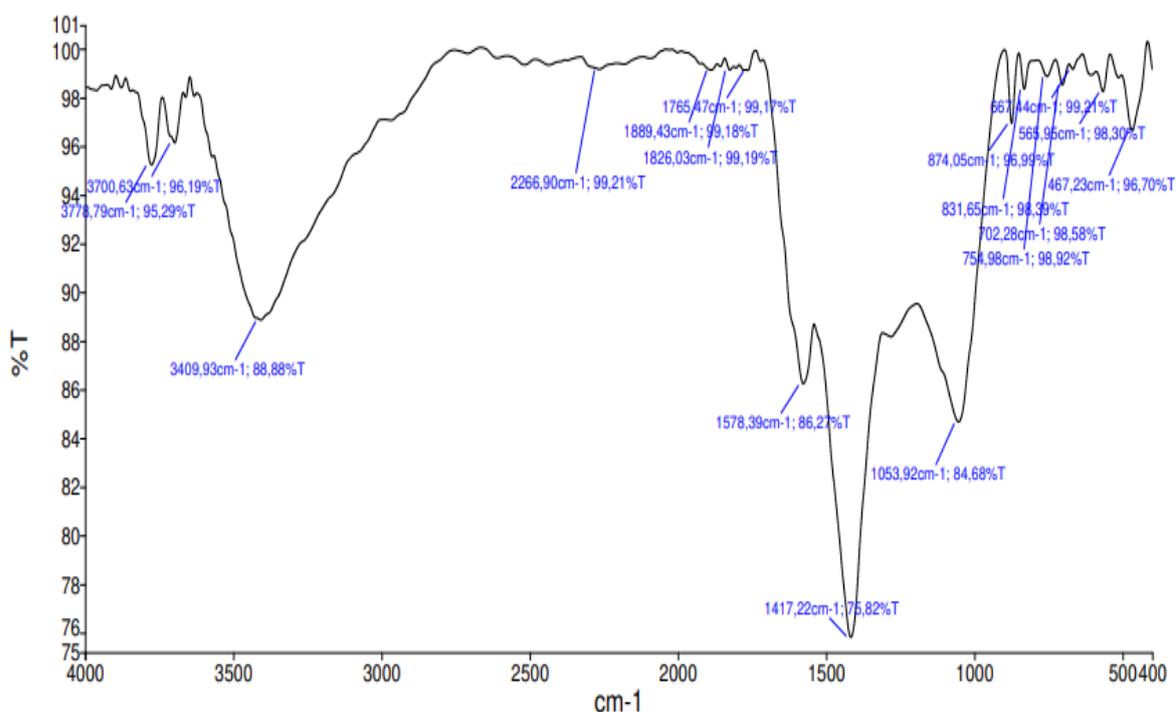
Tabela 17 - Interpretação do espectro infravermelho do carvão pirolítico CCA 500 °C

Pico	Área de absorção (cm ⁻¹)	Transmitância (%)	Grupos Funcionais
1	3855,90	95,8	Vibrações axial C - H que são resultados das vibrações de aromáticos, heteroaromáticos.
2	3750,69	96,77	Vibrações axial C - H que são resultados das vibrações de aromáticos, heteroaromáticos.
3	3433,66	58,93	Estiramento O - H ligados por hidrogênio e água.
4	2922,51	97,88	Estiramento C-H.
5	1580,85	64,69	Deformação angular da absorção de água OH e alongamento dos anéis de benzeno C=C.
6	1415,37	66,25	Deformação correspondente ao alongamento O - CH.
7	1116,56	75,85	Alongamento C - O - C
8	1045,66	75,57	Estiramento C-O característico de álcool, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos.

Fonte: Autora, 2022.

O espectro de infravermelho do carvão ativado CACCA 700 °C mostra os picos onde ocorre deformações, estiramentos, alongamentos e presença de alguns grupos funcionais presente na amostra conforme é apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Espectro infravermelho do carvão ativado CACCA 700 °C



Fonte: Autora, 2022.

A interpretação da Figura 27 é realizada a fim de mostrar os grupos funcionais presente no carvão ativado CACCA 700°C a partir dos principais picos, área de absorção. Essa análise é detalhada na Tabela 18.

Tabela 18 - Interpretação do espectro infravermelho do carvão ativado CACCA na temperatura de 700 °C

Pico	Área de absorção (cm ⁻¹)	Transmitância (%)	Grupos Funcionais
1	3778,79	95,29	Vibrações axial C - H que são resultados das ligações nos grupos de aromáticos e heteroaromáticos.
2	3700,63	96,19	Vibrações axial C - H que são resultados das vibrações de aromáticos, heteroaromáticos.
3	3409,93	88,88	Deformação de alongamento de O-H.
7	2266,90	99,21	Deformação correspondente ao -OH do grupo hidroxila.
8	1889,43	99,18	Deformação axial de C = O de carbonila do dímero (forte e agudo) indicativo de ácido e aldeído.
9	1826,03	99,19	Deformação axial de C = O de carbonila do dímero (forte e agudo) indicativo de ácido e aldeído.
10	1765,47	99,17	Deformação axial de C = O (ácido carboxílico, grupos acetato, cetona, aldeído).
11	1578,39	86,27	Deformação angular da absorção de água OH e alongamento dos anéis de benzeno C=C.
12	1417,22	75,82	Deformação correspondente ao alongamento O - CH.
13	1053,92	84,68	Estiramento C-O característico de álcool, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos.

Fonte: Autora, 2022.

5.3.10 Teste de adsorção do corante vermelho congo em Shaker com Agitação Orbital

Os fatores (temperatura de operação, concentração do corante vermelho do congo, tempo de adsorção, massa de carvão ativado, velocidade de agitação e pH da solução vermelho do congo) foram empregados no processo de adsorção de corante vermelho congo no CACCA com a finalidade de obter a capacidade de absorbância, eficiência de remoção e capacidade de adsorção dentro do intervalo de confiança de 95%.

A eficiência de remoção do corante vermelho congo no processo de adsorção variou entre 51,40 % a 94,94 %. Em todo o processo é possível perceber uma variação na capacidade de remoção do corante vermelho congo entre 0,59 a 8,14 mg/g.

Os resultados do processo de adsorção do corante vermelho congo foram analisados estatisticamente, a fim de determinar os fatores que geram interferência no processo para a capacidade de absorbância, para a eficiência de remoção e na capacidade de adsorção Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados dos experimentos empregados no planejamento PB – corante vermelho congo (+)

Ordem dos Experimentos	Fatores						Respostas		
	1 (°C)	2 (mg/L)	3 (min.)	4 (g)	5 (rpm)	6 pH	Capacidade de absorvância	Eficiência de remoção (%)	Capacidade de adsorção (mg/g)
1	30	20	30	0,2	71	6,0	0,13	78,87	2,37
2	30	60	10	0,8	71	6,0	0,09	94,80	2,13
3	20	60	30	0,2	167	6,0	0,18	90,48	8,14
4	30	20	30	0,8	71	10	0,04	91,66	0,69
5	30	60	10	0,8	167	6,0	0,09	94,94	2,14
6	30	60	30	0,2	167	10	0,55	72,66	6,54
7	20	60	30	0,8	71	10	0,13	93,25	2,10
8	20	20	30	0,8	167	6,0	0,14	78,28	0,59
9	20	20	10	0,8	167	10	0,04	92,82	0,70
10	30	20	10	0,2	167	10	0,32	51,40	1,54
11	20	60	10	0,2	71	10	0,51	74,79	6,73
12	20	20	10	0,2	71	6,0	0,13	79,45	2,38
13	25	40	20	0,5	119	8,0	0,08	92,85	2,23
14	25	40	20	0,5	119	8,0	0,10	91,98	2,21
15	25	40	20	0,5	119	8,0	0,11	90,96	2,18

Onde os fatores são: (1) temperatura de operação, (2) concentração do corante vermelho do congo, (3) tempo de adsorção, (4) massa de carvão ativado, (5) velocidade de agitação e (6) pH da solução vermelho do congo.

Fonte: Autora, 2022.

Na Tabela 20 o fator massa de carvão apresenta efeito negativo, indicativo de que o aumento da massa de carvão CACCA 700 °C reduz a capacidade absorviva para o corante vermelho congo.

Tabela 20 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos da absorvância no processo de adsorção do corante vermelho congo do carvão pirolítico CACCA, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Efeito	Erro padrão	t calculado (5)	p-valor
Média	0,19	0,03	6,50	0,0003
Curvatura	-0,20	0,13	-1,47	0,1846
Temperatura (x_1)	0,02	0,06	0,31	0,7639
Concentração do vermelho congo (x_2)	0,13	0,06	2,09	0,0748
tempo de adsorção (x_3)	0,00	0,06	0,00	1,0000
Massa de carvão (x_4)	-0,22	0,06	-3,63	0,0085
Velocidade de agitação (x_5)	0,05	0,06	0,79	0,4574
pH da solução vermelho congo (x_6)	0,14	0,06	2,30	0,0547

Fonte: Autora, 2022.

Para a eficiência de remoção do corante vermelho congo nenhum fator apresentou significância, entretanto soluções com pH 6,0 e 8,0 apresentaram melhor interação entre adsorvente e adsorbato tal influência pode ser confirmado na análise de pH_{pcz}. A diminuição da eficiência com o aumento da velocidade de adsorção pode estar relacionada ao processo de dessorção do adsorbato no adsorvente. Na Tabela 21, mostra que os fatores temperatura, velocidade de agitação e pH da solução interferem negativamente no processo de adsorção.

Tabela 21 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos da eficiência de remoção no processo de adsorção do corante vermelho congo do carvão pirolítico CACCA, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Efeito	Erro padrão	t calculado (5)	p-valor
Média	82,78	2,55	32,46	0,0000
Curvatura	18,29	11,40	1,60	0,1527
Temperatura (x₁)	-4,13	5,10	-0,81	0,4451
Concentração do vermelho congo (x ₂)	8,07	5,10	1,58	0,1574
tempo de adsorção (x ₃)	2,83	5,10	0,56	0,5957
Massa de carvão (x ₄)	16,35	5,10	3,21	0,0149
Velocidade de agitação (x₅)	-5,37	5,10	-1,05	0,3271
pH da solução vermelho congo (x₆)	-6,71	5,10	-1,032	0,2297

Fonte: Autora, 2022.

Os fatores concentração do adsorbato e massa de adsorvente foram os que apresentaram significância no processo de capacidade de adsorção do corante vermelho congo (Tabela 22), essa influência é inversamente proporcional. Pois, quando aumenta a quantidade de adsorvente e diminui a quantidade de adsorbato a capacidade de adsorção tende a diminuir. A temperatura tem efeito negativo no processo de adsorção, pois estar relacionada na redução da capacidade de remoção do adsorbato.

Tabela 22 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos da capacidade de adsorção do corante vermelho congo, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Efeito	Erro padrão	t calculado (5)	p-valor
Média	3,00	0,28	10,81	0,0000
Curvatura	-1,59	1,24	-1,28	0,2404
Temperatura (x ₁)	-0,87	0,56	-1,57	0,1604
Concentração do vermelho congo (x₂)	3,25	0,56	5,85	0,0006
tempo de adsorção (x ₃)	0,80	0,56	1,44	0,1933
Massa de carvão (x₄)	-3,23	0,56	-5,81	0,0007
Velocidade de agitação (x ₅)	0,54	0,56	0,97	0,3629
pH da solução vermelho congo (x ₆)	0,09	0,56	0,16	0,8750

Fonte: Autora, 2022.

Os efeitos significativos na capacidade de adsorção foram a concentração do corante vermelho congo e a massa de carvão ativado CACCA 700 °C, conforme mostra a Tabela 22.

6 CONCLUSÕES

O aumento da temperatura do carvão da casca e coroa do abacaxi (CCA 500 °C) contribui para abertura de novos poros e de poros já existentes, corroborando para a classificação de mesoporosidade do carvão ativado da casca e coroa do abacaxi (CACCA 700 °C).

O intervalo de temperatura de 200 a 400 °C ocorre maior degradação dos compostos (hemicelulose e celulose) da biomassa lignocelulósica da casca e coroa do abacaxi (CCA). A lignina e os minerais presentes na biomassa apresentam maior estabilidade, logo suportam temperaturas elevadas o que favorece para a produção de carvão ativado.

O carvão da biomassa lignocelulósica CCA obtido na temperatura de 500 °C não foi o que apresentou melhores condições de rendimento. Entretanto, encontra-se dentro da zona de temperatura de pirólise lenta e dentro do intervalo de 400 – 600 °C que apresenta melhor degradação dos compostos lignocelulósicos para a biomassa CCA, como pode ser verificado na análise de degradação termogravimétrica.

O processo de ativação na temperatura de 700 °C torna-se favorável visto que ainda está acontecendo o processo de quebra da lignina e formação de compostos carbonáceos. Já a partir da temperatura de 750 °C uma grande parte de resíduos pirolítico são formados por meio de compostos inorgânicos/ cinzas.

Os carvões CCA 500 °C e CACCA 700 °C tem pH_{pcz} com característica básica e apresentam melhores resultados quando o adsorbato é carregado negativamente devido a interação eletrostática entre eles.

O FTIR do CACCA 700 °C apresentou vibrações características de indicativas de grupos de aromáticos e heteroaromáticos, de alongamento do grupo O-H, ácido carboxílico, grupos acetato, cetona, aldeído e de característico de álcool, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos e anidridos.

A massa de carvão apresentou efeito negativo para eficiência de absorvância e a melhor eficiência de remoção do corante vermelho congo foi com baixa quantidade de adsorvente e com o pH da solução abaixo do pH_{pcz} do CACCA 700 °C.

A remoção do corante vermelho congo apresentou eficiência com valores até 94,94 %. Confirmando com os valores encontrados nas análises de pH_{pcz} e BET, portanto o processo apresenta eficácia na remoção de corantes aniônicos.

REFERÊNCIAS

- ABNISA, Faisal; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71-85, 2014.
- AÇIKALIN, Korkut. Determination of kinetic triplet, thermal degradation behaviour and thermodynamic properties for pyrolysis of a lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 337, p. 125438, 2021.
- AHMAD FARID, Mohammed Abdillah et al. Improving the decolorization of glycerol by adsorption using activated carbon derived from oil palm biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 22, p. 27976-27987, 2021.
- AHMAD, Mahtab et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- AHMAD, Mohd Azmier et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peanut shell based activated carbon. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 1246-1251, 2021.
- AHMAD, Syaza I. et al. Economic study on biohydrogen production from liquid pineapple waste. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1-14, 2022.
- AKPOMIE, Kovo G.; CONRADIE, Jeanet. Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 4, p. 1085-1112, 2020.
- AL-TOHAMY, Rania et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.
- ALONSO, David Martin; BOND, Jesse Q.; DUMESIC, James A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1493-1513, 2010.
- AMENAGHAWON, Andrew N. et al. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. **Environment, Development and Sustainability**, v. 23, n. 10, p. 14324-14378, 2021.
- AMENAGHAWON, Andrew N. et al. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. **Environment, Development and Sustainability**, v. 23, n. 10, p. 14324-14378, 2021.
- ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA, N. C.; RAJ, D. S.S. Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, n. 4, p. 245-273, 2005.
- ATEŞ, Funda; YAŞAR, Birsen. Utilization of date palm stones for bio-oil and char production using flash and fast pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-13, 2021.

AWASTHI, Mukesh Kumar et al. An assessment of the persistence of pathogenic bacteria removal in chicken manure compost employing clay as additive via meta-genomic analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 366, p. 184-191, 2019.

BALOGUN, Ayokunle O.; LASODE, Olumuyiwa A.; MCDONALD, Armando G. Thermo-physical, chemical and structural modifications in torrefied biomass residues. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 1, p. 131-138, 2018.

BELTRAME, Karla K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 147, p. 64-71, 2018.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika; WITEK-KROWIAK, Anna. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. **Chemical engineering journal**, v. 270, p. 244-271, 2015.

BHATTACHARJEE, Satyajit et al. A sustainable approach to enhance fruit shelf-life: Edible coating from pineapple fruit waste biomass. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 15, p. 50388, 2021.

BHATTACHARYYA, Krishna G.; SHARMA, Arunima. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 71, n. 3, p. 217-229, 2004.

BIAGINI, Enrico; NARDUCCI, P.; TOGNOTTI, Leonardo. Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 177-186, 2008.

BRAGA, R. M. et al. The energetic characterization of pineapple crown leaves. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 23, p. 18987-18993, 2015.

BRANDT, Agnieszka et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green chemistry**, v. 15, n. 3, p. 550-583, 2013.

CALIXTO, Guilherme Q. et al. Analytical pyrolysis (Py-GC/MS) of corn stover, bean pod, sugarcane bagasse, and pineapple crown leaves for biorefining. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 1, p. 137-146, 2022.

CARVALHO, Roseanne Santos de et al. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, 2021.

CHEN, Wei-Hsin et al. Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation. **Energy Conversion and Management**, v. 221, p. 113165, 2020.

CHEN, Tianju et al. Thermal properties and product distribution from pyrolysis at high heating rate of Naomaohu coal. **Fuel**, v. 292, p. 120238, 2021.

Conab - Companhia Nacional de Abastecimento. **Compêndio de Estudos Conab / Companhia Nacional de Abastecimento.** – v. 24 (2020). - Brasília: Conab, 2020. Disponível

em: <https://www.conab.gov.br/institucional/publicacoes/compendio-de-estudos-da-conab> .
Acesso em: 07/04/2021.

COLLARD, François-Xavier; BLIN, Joël. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

COUHERT, Carole; COMMANDRE, Jean-Michel; SALVADOR, Sylvain. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 408-417, 2009.

COLLARD, François-Xavier; BLIN, Joël. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

DA SILVA, Sandra Bezerra et al. Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1870-1879, 2020.

DEY, Tamanna et al. Valorization of agro-waste into value added products for sustainable development. **Bioresource Technology Reports**, v. 16, p. 100834, 2021.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, 2001.

DOS SANTOS, Moacir Andrade et al. **Manejo e conservação do solo e água com prática vegetativa**. 2021.

DUONG, Thanh Long et al. Fast pyrolysis of Vietnamese waste biomass: relationship between biomass composition, reaction conditions, and pyrolysis products, and a strategy to use a biomass mixture as feedstock for bio-oil production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 21, n. 3, p. 624-632, 2019.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2020) **Base de dados dos produtos – Produção brasileira de abacaxi em 2020**. Disponível em: https://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/abacaxi/b1_abacaxi.pdf . Acessado em 07/04/2022.

EVERETT, Douglas Hugh. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577-638, 1972.

FAHMY, Tamer YA et al. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, n. 1, p. 17-32, 2020.

FAREEZ, Ismail Muhamad et al. Characteristics of cellulose extracted from Josapine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching. **Cellulose**, v. 25, n. 8, p. 4407-4421, 2018.

FORMIGARI, Carmen Aparecida. **Estudo do processo de adsorção dos íons cobre (II), níquel (II), cádmio (II), chumbo (II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre o xantato de celulose.** 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, 2003.

FREITAS, Lucas Cantão et al. From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products?. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 169, p. 105466, 2021.

GARCÍA, Juan Rafael et al. Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5076-5085, 2018.

GÜREL, Kaan; MAGALHÃES, Duarte; KAZANÇ, Feyza. The effect of torrefaction, slow, and fast pyrolysis on the single particle combustion of agricultural biomass and lignite coal at high heating rates. **Fuel**, v. 308, p. 122054, 2022.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109-143, 2019.

INFOESCOLA. **Mapa do Brasil.** Disponível em: <https://www.infoescola.com/geografia/mapa-do-brasil/>. Acessado em: 19 de maio de 2022.

JEGUIRIM, Mejdi et al. Adsorption/reduction of nitrogen dioxide on activated carbons: textural properties versus surface chemistry—a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 493-504, 2018.

JIANG, Guancong et al. Critical Role of Carbonized Cellulose in the Evolution of Highly Porous Biocarbon: Seeing the Structural and Compositional Changes of Spent Mushroom Substrate by Deconvoluted Thermogravimetric Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 52, p. 22541-22548, 2020.

KETNAWA, Sunantha; CHAIWUT, Phanuphong; RAWDKUEN, Saroat. Pineapple wastes: A potential source for bromelain extraction. **Food and bioproducts processing**, v. 90, n. 3, p. 385-391, 2012.

KHANDEGAR, Vinita; SAROHA, Anil K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KHENIFI, A. et al. Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. **Adsorption**, v. 13, n. 2, p. 149-158, 2007.

KUMAR, Gopalakrishnan et al. Thermochemical conversion routes of hydrogen production from organic biomass: processes, challenges and limitations. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-26, 2020.

KRYLOVA, A. Yu; GORLOV, E. G.; SHUMOVSKII, A. V. Production of Biocoal by the Pyrolysis of Biomass. **Solid Fuel Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 369-376, 2019.

LEWOYEHU, Mekuanint. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, p. 105279, 2021.

LIANG, Peng; WANG, Zhifeng; BI, Jicheng. Process characteristics investigation of simulated circulating fluidized bed combustion combined with coal pyrolysis. **Fuel processing technology**, v. 88, n. 1, p. 23-28, 2007.

LIU, Changjun et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7594-7623, 2014.

LOBO, María Gloria et al. Overview of pineapple production, postharvest physiology, processing and nutrition. **Handbook of Pineapple Technology: Production, Postharvest Science, Processing and Nutrition**, p. 1-15, 2017.

LUA, Aik Chong; LAU, Fong Yow; GUO, Jia. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 96-102, 2006.

LUA, Aik Chong. A detailed study of pyrolysis conditions on the production of steam-activated carbon derived from oil-palm shell and its application in phenol adsorption. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 2, p. 523-533, 2020.

LUN, Ong Khai; WAI, Tan Bee; LING, Liew Siew. Pineapple cannery waste as a potential substrate for microbial biotransformation to produce vanillic acid and vanillin. **International Food Research Journal**, v. 21, n. 3, p. 953, 2014.

LUPOI, Jason S. et al. Assessment of lignocellulosic biomass using analytical spectroscopy: an evolution to high-throughput techniques. **BioEnergy Research**, v. 7, n. 1, p. 1-23, 2014.

MADHU, P.; KANAGASABAPATHY, H.; NEETHI MANICKAM, I. Cotton shell utilization as a source of biomass energy for bio-oil by flash pyrolysis on electrically heated fluidized bed reactor. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, n. 1, p. 146-155, 2016.

MAHAMAD, Mohammed Nabil; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad; ZAKARIA, Zainul Akmar. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 274-280, 2015.

MAHDI, Zainab; HANANDEH, Ali El; YU, Qiming. Influence of pyrolysis conditions on surface characteristics and methylene blue adsorption of biochar derived from date seed biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 6, p. 2061-2073, 2017.

MARSH, Harry; REINOSO, Francisco Rodríguez. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MAŠEK, Ondřej et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151-155, 2013.

NIEDERSBERG, C. Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. 2012. 65 f. **Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do sul**, 2012.

OKOLIE, Jude A. et al. Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2145-2169, 2021.

ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource technology**, v. 98, n. 15, p. 2792-2799, 2007.

PAZ, E. C. S. et al. Production and characterization of the solid product of coconut pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-13, 2021.

PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53-63, 2002.

PINTEREST. **Mapa Mundi.** Disponível em: <https://br.pinterest.com/pin/587719820123978896/>. Acessado em 19 de maio de 2022.

POPA, Nicoleta; VISA, Maria. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 8, p. 1866-1876, 2017.

PURDY, Andrew et al. Towards sustainable farming: Feasibility study into energy recovery from bio-waste on a small-scale dairy farm. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 899-904, 2018.

PUIG-GAMERO, María et al. Synergistic effect in the steam co-gasification of olive pomace, coal and petcoke: Thermogravimetric-mass spectrometric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 159, p. 140-150, 2018.

REIS, Luis Gustavo Teixeira dos. **Degradação do corante Vermelho Congo em solução aquosa através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão**. 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica analítica; Agroquímica inorgânica e Físico-química; Agroquímica orgânica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F.. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 3ed. Campinas - SP: **Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor**, 2014.

SANTOS, Michelle Ludmila Guedes. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi**. Mestrado em Tecnologia ambiental, 2018.

SANTOSO, E. et al. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100233, 2020.

SAMORAJ, Mateusz et al. The challenges and perspectives for anaerobic digestion of animal waste and fertilizer application of the digestate. **Chemosphere**, v. 295, p. 133799, 2022.

SEKHON, Satpal Singh; KAUR, Prabhsharan; PARK, Jin-Soo. From coconut shell biomass to oxygen reduction reaction catalyst: Tuning porosity and nitrogen doping. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 147, p. 111173, 2021.

SENGAR, Animesh Singh et al. Identification of volatile compounds, physicochemical and techno-functional properties of pineapple processing waste (PPW). **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 16, n. 2, p. 1146-1158, 2022.

SHAFIZADEH, Fred. Pyrolytic reactions and products of biomass. In: **Fundamentals of thermochemical biomass conversion**. Springer, Dordrecht, 1985. p. 183-217.

SHEN, D. K.; GU, Sai. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. **Bioresource technology**, v. 100, n. 24, p. 6496-6504, 2009.

SINGH, Maninderjit et al. A review on co-pyrolysis of biomass with plastics and tires: recent progress, catalyst development, and scaling up potential. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-25, 2021.

SOLANGI, Nadeem Hussain et al. Development of fruit waste derived bio-adsorbents for wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125848, 2021.

SULTANA, Marzia et al. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 6, p. 100382, 2022.

SURESH, Aravind et al. Microwave pyrolysis of coal, biomass and plastic waste: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 5, p. 3609-3629, 2021.(a)

SURESH, S. et al. Multicomponent Column Optimization of ternary adsorption based removal of phenolic compounds using Modified Activated Carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104843, 2021.(b)

SOUZA, FVD et al. Abacaxizeiros (Ananas spp.) cultivados e silvestres. **Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia-Fôlder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E)**, 2017.

STATISTA (2019) **Países líderes na produção mundial de abacaxi em 2017 (em 1.000 toneladas)**. Disponível em <https://www.statista.com/statistics/298517/global-pineapple-production-by-leading-countries/>. Acessado em: 09 de março de 2021.

TABISH, Asif Nadeem et al. Biomass Waste Valorization by Acidic and Basic Leaching Process for Thermochemical Applications. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 11, p. 6219-6229, 2021.

TALOUIZTE, Hakima et al. Chemical Characterization of Specific Micropollutants from Textile Industry Effluents in Fez City, Morocco. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.

TANG, Qian et al. Preferable phosphate removal by nano-La (III) hydroxides modified

mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 511-520, 2019.

TOMCZYK, Agnieszka; SOKOŁOWSKA, Zofia; BOGUTA, Patrycja. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.

TURKMEN KOC, S. N. et al. Removal of zinc from wastewater using orange, pineapple and pomegranate peels. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 9, p. 2781-2792, 2021.

UÇAR, Suat; KARAGÖZ, Selhan. The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. **Journal of analytical and applied Pyrolysis**, v. 84, n. 2, p. 151-156, 2009.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1-33, 2012.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, 2013.

VELUSAMY, Sampathkumar; SUBBAIYAN, Anandakumar; THANGAM, Ramesh Srikrishnaperumal. Combustion characteristics of briquette fuels from sorghum panicle–pearl millets using cassava starch binder. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 17, p. 21471-21485, 2021.

XUE, Hanjing et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132801, 2022.

YAGUB, Mustafa T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YADAV, Krishna et al. Influence of process parameters on optimization of biochar fuel characteristics derived from rice husk: a promising alternative solid fuel. **BioEnergy Research**, v. 12, n. 4, p. 1052-1065, 2019.

YANG, Kunbin et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, p. 6163-6169, 2010.

YIN, Yuwei et al. Adsorption of arsenic by activated charcoal coated zirconium-manganese nanocomposite: performance and mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 575, n. April, p. 318-328, 2019.

WANG, Shurong et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. **Progress in energy and combustion science**, v. 62, p. 33-86, 2017.

WANG, Ting et al. Assessment of combustion and emission behavior of corn straw biochar briquette fuels under different temperatures. **Journal of environmental management**, v. 250, p. 109399, 2019.

WANG, Shusen et al. Effects of hemicellulose, cellulose and lignin on the ignition behaviors of biomass in a drop tube furnace. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123456, 2020.

WANG, Jianfei et al. A review on polyhydroxyalkanoate production from agricultural waste Biomass: Development, Advances, circular Approach, and challenges. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 126008, 2021.

WANG, Zichen et al. Salt template synthesis of hierarchical porous carbon adsorbents for Congo red removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 129278, 2022.

WONG, Syieluing et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361-375, 2018.

WU, Dun et al. Chemical structure and gas products of different rank coals during pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 5, p. 2017-2031, 2019.

ZANONI, MARIA V. BOLDRIN; YAMANAKA, HIDEKO. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1. ed. São Paulo: **Cultura Acadêmica**, 2016.

ZHANG, Xian et al. Synthesis, characterization, and methylene blue adsorption isotherms of hydrochars derived from forestry waste and agro-residues. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-16, 2022.

ZHU, Rong et al. Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105905, 2021.

ZHAO, Bin et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 977-987, 2018.

ZHONG, Siying et al. A minireview on catalytic fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil upgrading via enhancing monocyclic aromatics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2022.

ZOLGHARNEIN, Javad et al. Crossed mixture process design optimization and adsorption characterization of multi-metal (Cu (II), Zn (II) and Ni (II)) removal by modified *Buxus sempervirens* tree leaves. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 104-117, 2017.