



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS DE PALMAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL

**PAULO RICARDO SILVA MACHADO**

**PROSPECÇÃO DE BIOPRODUTOS A PARTIR DA DEGRADAÇÃO  
TERMOQUÍMICA DO SABUGO DE MILHO VISANDO APLICAÇÃO  
INDUSTRIAL**

**Palmas/TO**

**2019**

PAULO RICARDO SILVA MACHADO

**PROSPECÇÃO DE BIOPRODUTOS A PARTIR DA DEGRADAÇÃO  
TERMOQUÍMICA DO SABUGO DE MILHO VISANDO APLICAÇÃO  
INDUSTRIAL**

*Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGA, da Universidade Federal do Tocantins – UFT, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza.*

**Palmas/TO**

**2019**

## FIXA DE CATALOGO

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

---

- M149p Machado, Paulo Ricardo Silva .  
    Prospecção de bioprodutos a partir da degradação termoquímica do  
    sabugo de milho visando aplicação industrial. / Paulo Ricardo Silva Machado.  
    – Palmas, TO, 2019.  
    92 f.  
  
    Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Tocantins  
    – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado)  
    Profissional em Engenharia Ambiental, 2019.  
    Orientador: Marcelo Mendes Pedroza  
  
    1. Carvão Ativado. 2. Sabugo de Milho. 3. Adsorção . 4. Descloração em  
    Água de Abastecimento. I. Título

**CDD 628**

---

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

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


## FOLHA DE APROVAÇÃO

PAULO RICARDO SILVA MACHADO

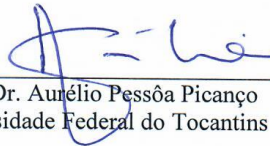
### PROSPECÇÃO DE BIOPRODUTOS A PARTIR DA DEGRADAÇÃO TERMOQUÍMICA DO SABUGO DE MILHO VISANDO APLICAÇÃO INDUSTRIAL

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

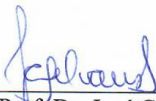
#### BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins



Prof. Dr. Aurélio Pessoa Picanço  
Universidade Federal do Tocantins



Prof. Dr. José Geraldo Delvaux Silva  
Centro Universitário Luterano de Palmas

Aprovada em: 18 de abril de 2019  
Local de defesa: sala 311 do bloco J  
Universidade Federal do Tocantins, Campus Universitário de Palmas

“As oportunidades multiplicam-se à medida que são agarradas”.

Sun Tzu.

**AGRADECIMENTOS**

*Primeiramente a **Deus**, por me abençoar e me guiar em todos passos da minha vida, abrindo oportunidades e me dando forças para vencer cada desafio;*

*A minha **família**, esposa, irmão e meus pais, e amigos pela força e incentivo para cada passo determinante em minha vida;*

*O **Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedrosa**, meu orientador que abraçou minha causa desde a entrada no programa de mestrado até sua conclusão. Muito obrigado professor pela dedicação enorme colaboração, apoio, conselhos, ensinamentos e interesse na conclusão deste trabalho, o senhor colaborou de todos os sentidos para este projeto de pesquisa, que foi para mim de grande aprendizado e crescimento profissional. Sem sua orientação e incentivo não teria conseguido, sempre levarei comigo seu profissionalismo e ensinamentos.*

*O **Prof. Dr. José Geraldo Delvaux Silva**, muito obrigado pela orientação, apoio, incentivo e ensinamentos desde a entrada no programa de mestrado até sua conclusão, um amigo professor que tenho da graduação para vida. Obrigado pela grande ajuda e o crescimento profissional que me proporciona.*

*O **Prof. Dr. Aurélio Pêsoa Picanço**, muito obrigado pela orientação, apoio, incentivo e ensinamentos durante o programa de mestrado e na conclusão desta dissertação, um professor que admiro como profissional e como pessoa, um profissional exemplar.*

*O **Matheus Gomes Arruda**, grande amigo que fiz no IFTO, muito obrigado pela incansável colaboração e dedicação na elaboração e conclusão deste trabalho. Muito obrigado pela ajuda, ensinamentos e o apoio no laboratório e no projeto de pesquisa.*

*A **Evanuzia Miranda da Silva**, muito obrigado pela ajuda e ensinamentos nos laboratórios, no envio das análises para USP e UFRN, e na realização de todas etapas deste projeto de pesquisa.*

*A **todos** que contribuíram de uma maneira, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação.*

**MACHADO**, Paulo Ricardo Silva – Prospecção de bioprodutos a partir da degradação termoquímica do sabugo de milho visando aplicação industrial, Dissertação de Mestrado,

Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

---

**Resumo:** O presente trabalho tem como objetivo efetuar a degradação térmica do sabugo de milho para a produção de bioprodutos (bio-óleo e carvão ativado), sendo este último empregado na confecção de filtros para a descloração de água de abastecimento. A biomassa em estudo e os produtos gerados através da pirólise em reator de leito fixo foram analisados através de métodos clássicos (umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, lignina, celulose, hemicelulose e densidade aparente) e instrumentais (termogravimetria, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e CNH). O bio-óleo foi analisado através de Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS). No processo de pirólise foram estudados os seguintes parâmetros: temperatura (360 à 640 °C) e taxa de aquecimento (13 à 27 °C/min). O tempo de reação foi de 30 minutos. O teste de descloração empregando o carvão ativado obtido nessa pesquisa foi feito em coluna de filtração em fluxo contínuo a uma vazão média de 6 mL/min. Os resultados obtidos mostraram que o conteúdo de carbono (44 %) e o teor de lignina (28 %), apontam para a utilização da biomassa residual estudada nessa pesquisa para a produção de bio-óleo e carvão ativado via rota térmica. O maior rendimento para fração sólida (carvão ativado) foi de 71,12 %, na temperatura de 360 °C com a taxa de aquecimento de 20 °C/min. Enquanto que o rendimento mínimo foi de 21,6 % com uma temperatura de 600 °C e com uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. Os hidrocarbonetos alifáticos foram encontrados em maior proporção no bio-óleo na presente pesquisa (49 %) seguido dos compostos aromáticos oxigenados com 31 %. O bio-óleo do sabugo de milho obtido apresentou seguintes características: pH 2,5 a uma temperatura de 25 °C e densidade aparente de 1,52 g/cm<sup>3</sup>. O carvão obtido na pesquisa apresentou cavidades porosas em sua superfície, o que indica a sua utilização em sistemas de adsorção de espécies químicas. O carvão ativado foi eficiente no processo de descloração da água de abastecimento. A eficiência na remoção de cloro em sistema de filtração com o carvão dessa pesquisa foi de 100 % ao longo do período monitorado (26 dias ininterruptos de operação).

**Palavras-chave:** Carvão ativado, sabugo do milho, pirólise, descloração.

## ABSTRACT

The present work aims to effect the thermal degradation of corn cob for the production of bioproducts (bio-oil and activated carbon), the latter being used in the preparation of filters for the dechlorination of water supply. The biomass under study and the products generated by pyrolysis in a fixed bed reactor were analyzed using classical methods (moisture, volatile materials, ash and fixed carbon, lignin, cellulose, hemicellulose and bulk density) and instrumentation (thermogravimetry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and CHN). The bio-oil was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). In the pyrolysis process, the following parameters were studied: temperature (360 to 640 °C) and heating rate (13 to 27 °C/min), the reaction time was 30 minutes. The dechlorination test using activated carbon obtained in this research was done in a continuous flow filtration column at an average flow rate of 6 mL/min. The results showed that the carbon content (44 %) and the lignin content (28 %) point to the use of the residual biomass studied in this research for the production of bio-oil and activated carbon via the thermal route. The highest yield for solid fraction (activated carbon) was 71.12 % at a temperature of 360 °C with a heating rate of 20 °C/min. While the minimum yield was 21.6 % with a temperature of 600 °C and a heating rate of 25 °C/min. Aliphatic hydrocarbons were found to be higher in the bio-oil in the present study (49 %) followed by 31 % oxygenated aromatic compounds. The bio-oil of the corncob obtained showed the following characteristics: pH 2.5 at a temperature of 25 °C and apparent density of 1.52 g/cm<sup>3</sup>. The charcoal obtained in the research presented porous cavities on its surface, which indicates its use in adsorption systems of chemical species. Activated carbon was efficient in the process of dechlorination of the water supply. The efficiency in the removal of chlorine in the filtration system with the coal from this research was 100 % over the monitored period (26 uninterrupted days of operation).

**Keywords:** activated charcoal, corn cob, pyrolysis, dechlorination.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Variações de cores em espigas de milho.....	20
<b>Figura 2</b> - Estruturas da (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina .	22
<b>Figura 3</b> - Mapa da produção agrícola de milho no Brasil.....	23
<b>Figura 4</b> - Área plantada de milho em hectares no Tocantins (2014).....	25
<b>Figura 5</b> - Bio-óleo e carvão ativado obtido na pirólise do sabugo do milho. ....	26
<b>Figura 6</b> - Fluxograma de evolução da metodologia. ....	32
<b>Figura 7</b> - Secagem da biomassa <i>in natura</i> . ....	33
<b>Figura 8</b> - Triturador e biomassa após peneiração.....	33
<b>Figura 9</b> - Cinética da biomassa <i>in natura</i> . ....	34
<b>Figura 10</b> - Densidade aparente do sabugo de milho.....	35
<b>Figura 11</b> - Briquete obtido do sabugo do milho.....	41
<b>Figura 12</b> - Representação do planejamento experimental empregado na pirólise do sabugo do milho.....	42
<b>Figura 13</b> - Reator de pirólise de leito fixo. ....	43
<b>Figura 14</b> - Fração do sólido obtido através do processo de pirólise de biomassa do sabugo de milho. ....	44
<b>Figura 15</b> - (a) Sistema de filtração de corante em filtros em série, (b) Filtro de área seguido de carvão obtido da pirólise de sabugo de milho.....	46
<b>Figura 16</b> - Análise espectrofotométrica do corante após sistema de filtração. ....	47
<b>Figura 17</b> - Sistema de descloração de água de abastecimento obtido da pirólise do sabugo do milho. ....	48
<b>Figura 18</b> - Ensaios de determinação de cloro presente na amostra.....	49
<b>Figura 19</b> - Densidade do sabugo do milho.....	54
<b>Figura 20</b> - Gráfico termogravimétrico obtido. ....	55
<b>Figura 21</b> - Cinética do Sabugo do Milho à 40 °C.....	56
<b>Figura 22</b> - Cinética da secagem do milho à 50 °C.....	57
<b>Figura 23</b> - Espectro de FTIR da biomassa do sabugo de milho.....	58
<b>Figura 24</b> - Superfícies morfológicas da biomassa do sabugo de milho, com aumento de: (a) 1000 e (b) 2000x. ....	59
<b>Figura 25</b> - Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial DCCR – 2 <sup>2</sup> para a obtenção de carvão a partir da pirólise da biomassa do sabugo de milho. ....	61

<b>Figura 26</b> - Valores experimentais versus valores preditos, para a obtenção de rendimento de carvão a partir da pirólise do sabugo de milho. ....	62
<b>Figura 27</b> - Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise do sabugo de milho, com os fatores Temperatura (Temp. °C) e Taxa de aquecimento (°C/min). ....	64
<b>Figura 28</b> - Cromatograma do bio-óleo do sabugo do milho. ....	66
<b>Figura 29</b> - Percentual de áreas dos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo. ....	68
<b>Figura 30</b> - Carvão ativado do sabugo do milho. ....	69
<b>Figura 31</b> - Curva TGA do carvão ativado do sabugo do milho ....	72
<b>Figura 32</b> - Magnificações do Carvão ativado 500 °C.....	73
<b>Figura 33</b> - Eficiência de remoção do azul de metileno em filtro de carvão obtido do sabugo do milho.....	75
<b>Figura 34</b> - Eficiência de remoção de cloro em água de abastecimento. ....	77
<b>Figura 35</b> - Tanque de armazenamento e processamento da cerveja.....	79
<b>Figura 36</b> – Sistema de Filtragem da água de abastecimento empregada no processo de produção.....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Safra mundial de milho; Dados em toneladas. ....	23
<b>Tabela 2</b> - Principais municípios produtores de milho no Tocantins.....	24
<b>Tabela 3</b> – São apresentados os fatores e níveis empregados no planejamento experimental 2 <sup>2</sup> . ....	42
<b>Tabela 4</b> - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> . ....	42
<b>Tabela 5</b> - Análise imediata de biomassas diversas: (a) SM: Sabugo do Milho, (b) PD: Poda de Árvore, (c) BC: Bagaço de Cana e (d) FC: Fibra de Coco. ....	50
<b>Tabela 6</b> - Análise Elementar da biomassa do Sabugo do Milho. ....	52
<b>Tabela 7</b> - Composição lignocelulósica do sabugo de milho. ....	53
<b>Tabela 8</b> - Densidade volumétrica aparente do sabugo de milho. ....	54
<b>Tabela 9</b> - Variação de massa e intervalos de temperaturas obtidos das curvas TG da amostra de biomassa de Sabugo de Milho. ....	56
<b>Tabela 10</b> - Atribuição das bandas no FTIR da biomassa do Sabugo de milho. ....	58
<b>Tabela 11</b> - Resultados do Planejamento DCCR - 2 <sup>2</sup> obtidos para as frações sólida durante a pirólise do sabugo de milho no reator de leito fixo. ....	60
<b>Tabela 12</b> - Coeficientes de Regressão do Planejamento DCCR - 2 <sup>2</sup> obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise do sabugo de milho em intervalo de 95% de confiança .....	63
<b>Tabela 13</b> - ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise do sabugo de milho em reator de leito fixo. ....	63
<b>Tabela 14</b> - Compostos presentes no bio-óleo produzido a partir do sabugo de milho terminados por CG/MS. ....	66
<b>Tabela 15</b> - Análise imediata do carvão. SM: Sabugo do Milho; PD: Poda de Árvore; BC: Bagaço de Cana; FC: Fibra de Coco.....	69
<b>Tabela 16</b> - Análise Elementar do carvão ativado do Sabugo de Milho. ....	70
<b>Tabela 17</b> - Densidade aparente do carvão do sabugo do milho. ....	71

## NOMENCLATURA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al – Alumínio

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – Sulfato de Alumínio

ASTM - American Society for Testing and Materials

BC – Bagaço de Cana

Ca – Cálcio

CaO – Óxido de Cálcio

CF – Carbono Fixo

CGMS – Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectro de Massas

Cl – Cloro

CNHS-O – Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, Enxofre e Oxigênio

CO – Monóxido de Carbono

$\text{CO}_2$  – Dióxido de Carbono

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

Cr – Crômio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETA – Estação de Tratamento de Água

EU - Europa

EUA – Estados Unidos da América

FAO – Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação

FC – Fibra de Coco

Fe – Ferro

$\text{FeCl}_3$  – Cloreto de Ferro (III)

FTIR – Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier

GC-MS – Cromatografia Gasosa Com Espectrômetro De Massa

$\text{H}_2$  – Hidrogênio

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFTO – Instituto Federal do Tocantins

K – Potássio

KBr – Brometo de Potássio

kg – Quilograma

LARSEN – Laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética

LSPA – Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Magnésio

MJ – Mega Joule

Mn – Manganês

N<sub>2</sub> - Nitrogênio

Na – Sódio

NaClO – Hipoclorito de Sódio

NaClO<sub>2</sub> – Clorito de Sódio

O – Oxigênio

PCS – Poder Calorífico Superior

PD – Poda de Árvore

pH – Potencial Hidrogeniônico

PVC – Policloreto de Vinila

S – Enxofre

Si – Silício

SM – Sabugo do Milho

TH – Holocelulose

THeC – Teor de hemicelulose corrigido

Ti – Titânio

TLI – Lignina Solúvel

TO - Tocantins

TOBASA – Tocantins Babaçu Bioindustrial Sociedade Anônima

UE – União Europeia

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UNESP - Universidade Estadual Paulista

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

USP – Universidade de São Paulo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>18</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1 Objetivo Geral:</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos:</b> .....	<b>19</b>
<b>4 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
<b>4.1 Fisiologia do Milho</b> .....	<b>20</b>
<b>4.2 Biomassa</b> .....	<b>21</b>
<b>4.2 Produção Mundial, Nacional e no Tocantins do Milho</b> .....	<b>22</b>
<b>4.3 Degradação Termoquímica</b> .....	<b>25</b>
<b>4.4 Experiências da pirólise de resíduos do milho e utilização dos produtos obtidos no processo</b> .....	<b>27</b>
<b>4.5 Uso do carvão ativado na indústria</b> .....	<b>29</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
<b>5.1 Coleta dos resíduos e preparo de amostras</b> .....	<b>32</b>
<b>5.2 Caracterização Da Biomassa</b> .....	<b>34</b>
5.2.1 Cinética de secagem do sabugo do milho <i>in natura</i> .....	34
5.2.2 Cálculo da densidade aparente .....	35
5.2.3 Teor de cinzas .....	35
5.2.4 Teor de umidade .....	36
5.2.5 Material Volátil.....	36
5.2.6 Teor de carbono fixo-CF .....	37
5.2.7 Teores de celulose, hemicelulose e lignina .....	37
5.2.8 Lignina .....	37
5.2.9 Celulose.....	38
5.2.10 Alfacelulose .....	38
5.2.11 Hemicelulose.....	39
5.2.12 Análise elementar-CHN.....	39
5.2.13 Análise Termogravimétrica-TGA .....	39
5.2.14 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	40
5.2.15 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV .....	40
<b>5.3 Elaboração de briquetes da biomassa do Sabugo do Milho em pó</b> .....	<b>40</b>
<b>5.4 Planejamento Experimental</b> .....	<b>41</b>
5.4.1 Pirólise em Reator de Leito Fixo e Planejamento Experimental na Ordem Fatorial de 2 <sup>2</sup> .....	41
5.4.2 Pirólise em reator de leito fixo .....	43

<b>5.5 Caracterizações do Carvão .....</b>	<b>44</b>
5.5.1 Densidade Volumétrica Aparente do Carvão .....	44
5.5.2 pH.....	44
5.5.3 Teor de Cinzas .....	45
5.5.4 Teor de umidade .....	45
5.5.5 Material Volátil.....	45
5.5.6 Teor de Carbono Fixo – CF.....	45
5.5.7 Análise Elementar - CHN .....	45
5.5.8 Análise Termogravimétrica- TGA.....	45
5.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV .....	45
<b>5.6 Caracterização Química do bio-óleo .....</b>	<b>46</b>
<b>5.7 Testes de Adsorção.....</b>	<b>46</b>
5.7.1 Teste de adsorção de azul de metileno em coluna de carvão ativado .....	46
5.7.2 Teste de descloração de água de abastecimento .....	47
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>6.1 Caracterização Química da Biomassa.....</b>	<b>50</b>
6.1.1 Análise Imediata e Elementar da biomassa .....	50
6.1.2 Teores de lignina, celulose e hemicelulose do sabugo do milho .....	53
6.1.3 Densidade Aparente .....	53
6.1.4 Análise Termogravimétrica .....	54
6.1.5 Estudo Cinético de secagem do sabugo de milho <i>in natura</i> .....	56
6.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR.....	57
6.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	58
<b>6.2 Rendimentos das frações obtidas durante a pirólise do sabugo de milho .....</b>	<b>59</b>
<b>6.3 Caracterização Química dos Produtos de Pirólise.....</b>	<b>65</b>
6.3.1 Caracterização Química do bio-óleo .....	65
6.3.1.1 <i>Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS)</i> .....	65
6.3.1.2 <i>Densidade e pH do Bio-óleo obtido pós tratamento térmico</i> .....	68
6.3.2 Caracterização do Carvão .....	68
6.3.2.1 <i>Análise Imediata e Elementar do Carvão Ativado</i> .....	69
6.3.2.2 <i>Densidade Aparente e pH do carvão</i> .....	71
6.3.2.3 <i>Análise Termogravimétrica (ATG ou TGA) do carvão</i> .....	71
6.3.2.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado</i> .....	73
<b>6.4 Testes de Adsorção.....</b>	<b>74</b>
<b>6.4.1 Teste de adsorção de corante azul de metileno em coluna de carvão ativado.....</b>	<b>74</b>
<b>6.4.2 Teste de descloração em água de abastecimento .....</b>	<b>75</b>
<b>6.4.3 Aplicação do carvão ativado em processos de tratamento para fins industriais.....</b>	<b>78</b>

<b>7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>7.1 Características Químicas da Biomassa.....</b>	<b>81</b>
<b>7.2 Planejamento Experimental.....</b>	<b>81</b>
<b>7.3 Características dos Produtos da Pirólise .....</b>	<b>82</b>
<b>7.4 Ensaios de Descloração de Água de Abastecimento.....</b>	<b>82</b>
<b>7.5 Recomendações para Trabalhos Futuros .....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>84</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Recentemente as fontes de energia renovável vêm ganhando um crescente interesse pelos pesquisadores, devido aos atuais problemas ambientais em que se enfrenta, tais como mudanças climáticas, poluição e redução significativa na disponibilidade de combustíveis fósseis. Neste contexto, a biomassa surge como uma alternativa renovável de diversificação da atual matriz energética do país (YANIK *et al.*, 2007 *apud* DEMIRAL *et al.*, 2011).

A biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, representando cerca de 15% do consumo de energia primária no mundo e cerca de 38% do consumo de energia primária nos países em desenvolvimento. Contudo, a biomassa está se tornando um combustível cada vez mais atraente nos países industrializados, já que é uma fonte de energia renovável e é limpa em relação ao CO<sub>2</sub>. Devido ao baixo teor de enxofre e nitrogênio nos resíduos de biomassa, sua utilização induz a um ambiente mais limpo e seguro no sentido da redução de gases do efeito estufa e outros gases tóxicos, que são expelidos pelo uso de combustíveis fósseis (DEMIRAL *et al.*, 2011).

Para Vieira (2012), define-se biomassa como todo material de caráter orgânico e origem vegetal, no qual pelo processo de fotossíntese, é capaz de armazenar a energia radiante do sol em sua composição química, para posteriormente, ser convertida em outras formas de energia. A energia presente em seus componentes pode ser transformada através de processos de conversão físicos, químicos e biológicos, em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, visando elevar a eficiência econômica do produto.

No quesito conversão de energia radiante e na produção de biomassa, o milho é uma das principais culturas em destaque no país. Em um intervalo de 140 dias, uma semente de aproximadamente 0,3 g produz cerca de 1,2 kg de biomassa. Embora apresentem um elevado potencial produtivo, os resíduos provenientes não são utilizados em grande escala para a geração de energia (ZAMBRZYCKI; VALE; DANTAS, 2013).

Segundo levantamento feito pelo Departamento de Agricultura dos EUA (USDA, 2017), a safra de milho do segundo semestre de 2017 para o primeiro semestre de 2018 no Brasil, produzirá aproximadamente 95 milhões de toneladas de milho, uma queda de 0,5% em relação à safra anterior. Apesar da queda significativa na produção, os dados demonstram a grande importância da produção do cereal no país.

Segundo Preto e Mortoza (2010), a geração de resíduos para cada tonelada de milho colhida é de 2,3 toneladas. Tais resíduos compreendem o colmo, a palha, o sabugo e as folhas

do milho. Considerando a relação apresentada pelos autores e os dados apontados pelo USDA, para safra de 2017/2018, seria gerado aproximadamente 218 toneladas de resíduos do milho.

Tendo em vista os problemas causados pela destinação final incorreta desses resíduos, vários pesquisadores estudam técnicas e métodos que tenham por objetivo solucionar tais efeitos adversos, visando assim, uma destinação ambientalmente correta e segura aos resíduos provenientes da produção do milho.

A conversão de biomassa em energia é realizada empregando-se duas principais tecnologias de processo: termoquímicas e bioquímicas. A pirólise representa um dos principais métodos termoquímicos, onde a biomassa é convertida em bioprodutos com um valor agregado superior ao inicial (bio-óleo, carvão ativado, extrato ácido e bio-gás). Dessa forma, a aplicação do processo de degradação termoquímica nos resíduos gerados na safra do milho, objetivando a destinação final destes, mostra-se como um importante estudo a ser desenvolvido e uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor as cadeias produtivas.

A água na indústria de alimentos é de grande importância, devido às várias funções que desempenha, podendo ser usada como veículo na incorporação de ingredientes a fórmulas, ou como agente de sanitização e limpeza, além de poder atuar como fonte de resfriamento ou aquecimento (ROLOFF, 2006). A higienização na indústria alimentícia tem como objetivo obter um produto que possua qualidades nutricionais e sensoriais, tendo uma boa condição higiênico-sanitária, não proporcionando riscos à saúde do consumidor. A desinfecção é a última etapa do processo de higienização, podendo utilizar sanificantes físicos ou químicos (MACEDO, 2003). Os compostos clorados são os mais utilizados nesse processo, pois possuem custos relativamente baixos, são fáceis de preparar e aplicar, eficazes para extinguir bactérias gram-positivas e gram-negativas, bolores e esporos bacterianos. Tais compostos, no entanto, possuem desvantagens, como: corrosão, quando usados de forma incorreta; serem afetados pela matéria orgânica; poderem provocar irritação na pele; e causar alterações de sabor nos alimentos (RAMOS, 2007). A água fornecida pela concessionária é rica em aditivos, dentre eles o cloro, que interfere na produção alimentícia e se faz, portanto, necessária a utilização de métodos de purificação eficazes para eliminação deste interferente. Para isso, uma parte do processo é a passagem da água por um filtro contendo carvão ativado para retirada do cloro e outros interferentes. O custo de produção dos carvões ativados é considerado relativamente alto. A sua utilização no processo de descloração da água representa um importante gasto na indústria de alimentos.

Este estudo tem como objetivo avaliar a aplicabilidade da utilização de resíduos da produção de milho como fonte de subprodutos (bio-óleo e carvão ativado) de alto valor agregado, através da degradação térmica da biomassa, bem como a utilização do adsorvente obtido durante a pirólise dos resíduos no processo adsorção de constituintes indesejáveis de água na indústria de alimentos.

## 2 JUSTIFICATIVA

De acordo com Pedroza *et al.*, (2010), o uso de biomassa como matéria-prima aplicado no processo termoquímico (pirólise) corrobora para a diversificação do plano energético brasileiro e apresenta-se como uma alternativa ambientalmente correta, que tem como vantagens de prevenir impactos ambientais futuros, provocados pela disposição incorreta desse resíduo no meio ambiente e por possibilitar a obtenção de produtos de valores econômicos agregado como o biocombustível e o carvão ativado.

A aplicação do processo de pirólise no resíduo do presente estudo, sabugo de milho, para obtenção de seus produtos de valores econômicos agregados (bio-óleo e carvão ativado), apresenta-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao resíduo ao transformá-lo em matéria-prima de processos. Nesse sentido buscou-se avaliar as condições experimentais satisfatórias para obtenção de carvão e bio-óleo, com o intuito de contribuir com ações de pesquisas voltadas a sustentabilidade e o desenvolvimento regional.

O interesse das agências reguladoras na desinfecção da água aumentou ao longo das últimas décadas através do estabelecimento de regras mais rígidas no controle de microrganismos. O Cloro é a substância mais utilizada para desinfecção da água industrial, no entanto, esse desinfetante pode ser danoso a alguns processos industriais, ou mesmo indesejável para o consumo humano em níveis superiores a 2,0 mg/L.

O carvão ativado é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo eficiente e amplamente utilizado para o processo de retirada de cloro em água industrial. No entanto, a fabricação desses adsorventes é de elevado custo devido à origem e o valor da matéria-prima. Nesse sentido o presente estudo apresenta uma alternativa de se empregar uma matéria prima de baixo custo substituindo as convencionais, já que o sabugo de milho é um importante resíduo agrícola, constituído de um material fibroso com alto teor de celulose, lignina e hemicelulose.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral:**

- Avaliar a aplicabilidade do processo de pirólise de sabugo de milho na produção de bioprodutos e analisar o potencial de adsorção do carvão ativado obtido no processo para ser aplicado como um adsorvente de cloro em águas utilizadas pela indústria alimentícia.

#### **3.2 Objetivos Específicos:**

- Caracterizar quimicamente os resíduos do sabugo do milho;
- Produzir bioprodutos (bio-óleo e carvão ativado) por meio de pirólise de sabugo de milho em reator de leito fixo;
- Caracterizar o carvão produzido e os outros produtos da pirólise de sabugo de milho;
- Determinar o modelo estatístico que representa a produção de carvão a partir da pirólise de sabugo de milho em reator de leito fixo;
- Avaliar a eficiência de remoção de cloro residual de água de abastecimento em coluna de filtração constituído de filtros em série de carvão ativado.

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 Fisiologia do Milho

Devido à uma variação genética no milho, podendo ser antrópica ou natural, seus grãos podem ser encontrados na cor amarela (a), branca (b) ou variando do preto ao vermelho (c-d) conforme Figura 1.

Comumente o peso de 1 grão de milho varia de 0,25 a 0,3 g, sendo composto de aproximadamente 72% de amido, 9,5% proteínas, 9% fibra e 4% de óleo. Considera-se o milho um alimento energético tanto para dieta humana quanto para animal, justamente por ser composto predominantemente de carboidratos e lipídeos. Os derivados do milho são utilizados na composição de vários produtos da indústria alimentícia, tais como óleos comestíveis, pães, acompanhamentos de saladas, etc. Além disso, também possui propriedades muito utilizadas nas indústrias químicas, farmacêutica, papéis, têxtil, entre outras (PAES, 2006).



**Figura 1** - Variações de cores em espigas de milho.  
Fonte: UNESP, (2010).

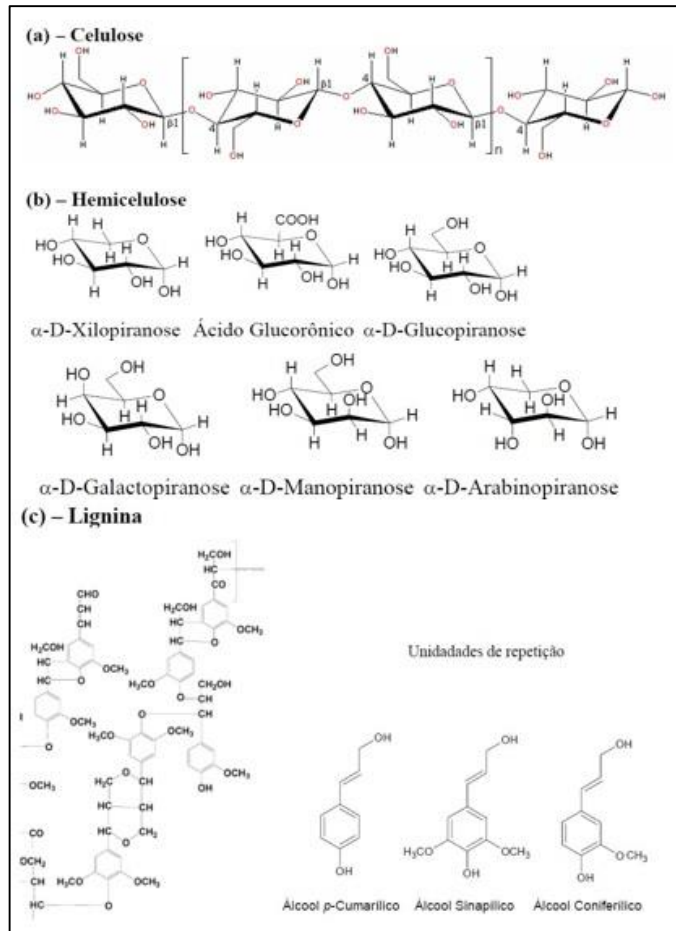
O endosperma do milho é triploide, constituído principalmente de amido, sua origem se dá através da fusão de dois núcleos femininos e um núcleo masculino. A camada externa do cereal é constituída por células de aleurona (Figura 4.3), que sobretudo são proteínas que revestem o endosperma do grão (MAGALHÃES *et al.*, 2003).

Em média, de 50 a 60 dias após fertilização se completa o desenvolvimento do grão (enchimento e maturação). Entretanto esse período pode variar entre os cultivares, devido aos fatores ambientais e as condições plantio que cada cultivo apresenta (MAGALHÃES *et al.*, 2003).

## 4.2 Biomassa

A biomassa é definida como toda fonte de origem animal e vegetal, constituída de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O teor de enxofre na biomassa é quase desprezível de menor proporção, e alguns tipos de biomassa podem também apresentar em sua estrutura quantidades significantes de espécies inorgânicas (K, Na, Ca, Mg, Fe, etc). As principais fontes de biomassa incluem madeira e seus resíduos, colheitas agrícolas e seus resíduos, resíduos sólidos, de animais, alimentos processados e até de plantas aquáticas e algas (GUEDES *et al.*, 2010).

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina, assim como pequenas quantidades de outros compostos orgânicos e inorgânicos, são encontradas na biomassa de origem vegetal. Os teores de principais componentes orgânicos da biomassa são particularmente importantes para o desenvolvimento de processos para produção de combustíveis renováveis e produtos químicos. A combinação da celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2) é denominada “lignocelulósica”, e compõe cerca de metade da matéria vegetal produzida pela fotossíntese, representando também a mais abundante fonte de recursos biológicos renováveis da terra (AVELAR, K. P. B., 2013).



Fonte: Adaptado de Avelar, K. P. B. (2013)

**Figura 2** - Estruturas da (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina

## 4.2 Produção Mundial, Nacional e no Tocantins do Milho

Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2017) a safra mundial de milho para o ciclo 2016/2017 passou de 1.049 bilhão para 1.074 bilhão de toneladas, conforme apresentado na Tabela 1.

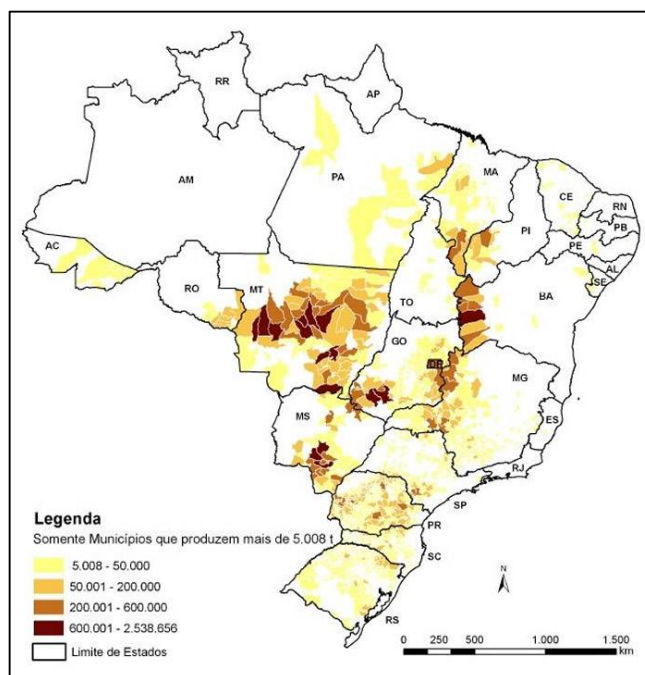


**Tabela 1** - Safra mundial de milho; Dados em toneladas.

Países	Safra		Varição
	16/17	17/18	(%)
EUA	384,8	371,0	-3,6
China	219,6	215,9	-1,7
<b>Brasil</b>	<b>98,5</b>	<b>94,5</b>	-4,1
U.E.28	61,5	61,1	-0,5
Demais	310,9	299,2	-3,8
<b>Mundo</b>	<b>1.075,2</b>	<b>1.041,7</b>	-3,1

Fonte: adaptado de USDA, (2018).

Hodiernamente, o Brasil é o 3º maior produtor de milho no mundo (8% produção global), com produção estimada de 98,5 milhões de toneladas em 2017, ficando atrás somente dos Estados Unidos (37% da produção global) e da China (21% da produção global). O consumo interno no Brasil é de 66,7% da produção e a exportação atual de 32 milhões de toneladas deve aumentar para 35 milhões de toneladas na safra de 2017/2018 (USDA, 2018). A Figura 3 ilustra a produtividade de milho no Brasil.



**Figura 3** - Mapa da produção agrícola de milho no Brasil.

Fonte: CONAB/IBGE, (2014).

Ocupando o terceiro lugar na produção estadual de grãos, o cultivo do milho vem superando as estimativas de para as safras de 2017 no Tocantins. Segundo dados do 6º levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), a estimativa é

aumentar em mais de 120% a produção de milho da segunda safra, saindo e 292 mil toneladas na safra passada para 665 mil toneladas nesta safra (2016/2017). Na Tabela 2, pode ser observado o percentual de produção por município no estado do Tocantins.

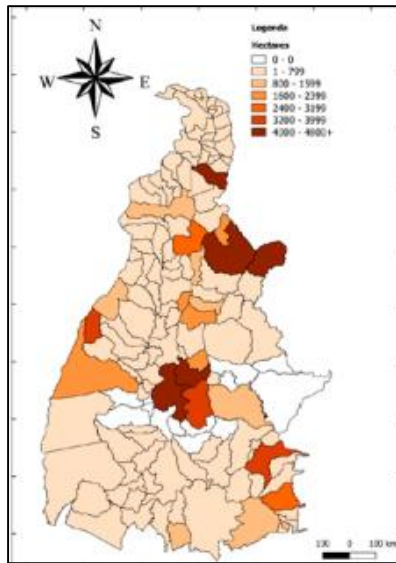
**Tabela 2** - Principais municípios produtores de milho no Tocantins

<b>Município</b>	<b>Produção (%)</b>
Campos Lindos	47,85
Goiatins	4,69
Dianópolis	4,69
Darcinópolis	4,28
Palmas	4,00
Porto Nacional	3,74
Taguatinga	2,51
Demais	28,24

Fonte: IBGE (2013)

O cultivo de milho no Tocantins representa 1,8% da produção nacional do grão, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE LSPA (2018), esse percentual corresponde a aproximadamente 4 milhões de toneladas de milho produzidas no mês de Junho/18 no estado.

Em relação a área plantada de milho, destacam-se 5 municípios no estado do Tocantins, sendo eles: Campos Lindos com 41.800 hectares, Porto Nacional com 6.700 hectares, Goiatins com 5.570 hectares, Palmas com 4.936 hectares e Darcinópolis com 4.000, conforme apresentado na Figura 4.



**Figura 4** - Área plantada de milho em hectares no Tocantins (2014).  
 Fonte: SILVA *et al.*, (2016)

### 4.3 Degradação Termoquímica

O processo de degradação termoquímica, pirólise de biomassa, ganha cada vez mais espaço nos dias atuais, visto que a demanda energética mundial cresce e os combustíveis fósseis já não conseguem mais suprir toda demanda, corroborando para diversos problemas ambientais devido à sua queima. Desta forma, cada vez ganha espaço os combustíveis de origem orgânicas disponíveis, atualmente é considerada de grande importância para a manutenção das necessidades energéticas globais.

Pedroza *et al.*, (2014), definiram pirólise como sendo a degradação termoquímica da matéria orgânica na ausência parcial ou total de oxigênio, comumente empregado em temperaturas que variam de 300 a 1000°C. Ainda segundo os autores, a pirólise é uma forma de conversão energética da biomassa, onde os produtos obtidos (Figura 5) no processo apresentam um maior valor agregado e potencial energético do que a biomassa empregada inicialmente.



**Figura 5** - Bio-óleo e carvão ativado obtido na pirólise do sabugo do milho.

Fonte: Autor (2018)

O processo de pirólise da matéria orgânica fornece três produtos finais, sendo divididos em uma fração líquida (extrato ácido e bio-óleo), uma fração gasosa (bio-gás) e uma sólida (carvão), sendo que todas podem ser utilizadas a nível industrial. O bio-óleo, componente da fração líquida, é um combustível renovável, apresentando ainda vantagens sobre os combustíveis derivados de petróleo, tais como o baixo índice de enxofre presente nos produtos gerados (PEDROZA *et al.*, 2017).

A fração líquida obtida no processo é considerada um biocombustível muito promissor, principalmente por conter ácidos, álcoois, cetonas, ésteres, heterocíclicos derivados e compostos fênicos (DEMIRAL *et al.*, 2011).

De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), a fração gasosa obtida através da pirólise de biomassa possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e CO<sub>2</sub>. O gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) é representativo na mistura e pode ser empregado em processos químicos (síntese do metanol, da amônia e reações do Tipo Fischer-Tropsch para obtenção de gasolina ou mesmo diesel). A fase gasosa pode ser utilizada como fonte de aquecimento em fornos, caldeiras, fornos de cal, fornos cerâmicos, turbinas a gás, geradores de vapor, etc. O carvão também pode ser empregado na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes, substituindo o carvão ativado comercial. Além disso, podem ser utilizados em caldeiras e fornos tubulares, fornos comerciais (pizzaria, padaria), e uso doméstico (lareiras e churrasqueiras).

#### **4.4 Experiências da pirólise de resíduos do milho e utilização dos produtos obtidos no processo**

Demiral *et al.*, (2011), pirolisaram 15 g de biomassa em um reator de leito fixo aquecido por forno elétrico. O tamanho das partículas variou de 0,04 a 0,06 cm. A variação de temperatura e taxa de aquecimento empregada no processo foi respectivamente, de 400 a 550°C e de 7 a 60°C/min. Para o arraste do oxigênio e dos vapores emitidos no processo, foi utilizado um gás inerte (nitrogênio). Ao final, concluíram que ao aumentar a temperatura a fração sólida diminuía significativamente, com maiores rendimentos de bio-óleo e bio-gás. De acordo com os autores, a diminuição do rendimento de carvão com o aumento da temperatura foi devido a maior decomposição da biomassa.

Mullen *et al.*, (2010), estudaram alternativas de destinação final dos resíduos do milho e os efeitos de se empregar o bio-carvão obtido no aproveitamento da biomassa em solo. O processo de pirólise foi realizado em um reator de leito fluidizado borbulhante de quartzo em temperaturas próximas a 500 °C. Concluíram que o carvão é muito relevante para o solo, já que este contém a maior parte dos minerais e nutrientes do milho, além disso, o carvão é um bom absorvente de nutrientes e produtos químicos agrícolas, ainda podendo sequestrar carbono. Sendo assim, sua aplicação no solo pode resolver vários problemas relacionados à remoção de resíduos agrícolas, aumentando a sustentabilidade da colheita.

Ceranic *et al.*, (2016), verificaram a influência das variáveis tempo de reação (1), temperatura (2) e tamanho da partícula (3) no processo de decomposição térmica de sabugo do milho. A faixa de temperatura investigada durante o processo de pirólise do sabugo de milho foi de 20 a 650 °C, na qual operaram em um reator de leito fluidizado. Observaram que em 150 °C o processo de decomposição da biomassa foi bastante lento, e ao ponto que a temperatura se elevava, o rendimento de carvão diminuía, por outro lado, o rendimento volátil aumentava com o aumento da temperatura. Quanto ao tempo de reação (0-30 min), notaram que até 8 min a massa da biomassa permaneceu a mesma, somente entre 12 a 26 min foi possível ter uma percepção notável da perda de massa no reator. Enfim, concluíram que com o aumento da granulometria da partícula, em certas temperaturas (300-650 °C) corroborava para o aumento do rendimento de carvão, em contrapartida, o rendimento volátil era reduzido.

Objetivando a investigação experimental do rendimento de bio-óleo e poder calorífico superior de resíduos agrícolas, Ravikumar *et al.*, (2017) empregaram um sistema de pirólise rápida com auxílio de micro-ondas no sabugo de milho e na palha do arroz. Numa faixa de 400

a 500 °C, com tempo de reação de 10 min, o sabugo de milho se destacou em rendimento de bio-óleo (42,1%). O Poder Calorífico Superior (PCS) do bio-óleo do sabugo de milho foi de 22,38 MJ/kg, o que representa mais da metade do PCS da gasolina (42 MJ/kg). Os autores concluíram que o alto poder calorífico obtido pode ser justificado devido a presença de compostos altamente inflamáveis como Éter etílico (15,6%) e 2-Bromobutano (4,6%) no bio-óleo do sabugo. Ressaltaram ainda que o auxílio das micro-ondas contribuiu para a obtenção de um bio-óleo de alta qualidade.

Rocha, Franca, e Oliveira, (2015) buscando adsorventes de baixo custo e com alta eficiência na remoção de fenol, empregaram em seu estudo o carvão ativado obtido a partir da pirólise do sabugo de milho. Para obtenção do carvão, foi utilizado um forno mufla à 500 °C com atmosfera inerte, tendo vazão de 500 mL/min de N<sub>2</sub>. Os testes de adsorção consistiam na preparação de soluções de fenol que variaram de 100 a 500 mg/L, na sequência utilizaram 1,5g do carvão obtido em 150 mL de solução. Os autores utilizaram a análise espectrofotométrica para determinar as concentrações de fenol nas soluções antes e pós adsorção com carvão. Após testes de adsorção em batelada, concluíram que o carvão empregado tinha um grande potencial como adsorvente alternativo, indicando sua utilização para remoção de compostos fenólicos em tratamento de efluentes.

Visando identificar compostos presentes no bio-óleo obtido através da pirólise de sabugo do milho em reator de leito fixo, Biswas *et al.*, (2017) efetuaram análise através da técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS) na fração líquida. A faixa de temperatura no processo de obtenção dos subprodutos variou de 25 a 450 °C. As biomassas utilizadas para comparação foram: sabugo de milho, palha de trigo e palha de arroz. Dentre os compostos químicos, destacaram-se os fenóis, as cetonas e os ácidos carboxílicos. Foi pontuado pelos pesquisadores, que, os bio-óleos produzidos a partir de diferentes tipos de biomassa, quando submetido às mesmas condições, apresentavam composição similar. Dentre as biomassas empregadas por esses pesquisadores, a que obteve maiores rendimentos de óleos foi o sabugo do milho, numa faixa de temperatura de 450 °C. Ao fim, puderam concluir que componentes químicos como Furfural, Ciclopenteno e fenólicos, os quais estão presentes nos principais agentes combustíveis, foram encontrados, de maneira significativa, no bio-óleo obtido das biomassas em seu estudo.

Chen *et al.*, (2014), empregaram a co-pirólise em sabugo do milho e resíduos de óleo de cozinha num reator leito fixo. Após análise da fração gasosa, os autores constataram que esta, continha principalmente dióxido de carbono e monóxido de carbono, juntamente com

pequenas quantidades de hidrogênio e gases hidrocarbonetos. Um fator que foi pontuado pelos pesquisadores foi que ao ponto em que se aumentava a temperatura, o rendimento dos gases hidrocarbonetos subia gradativamente, enquanto o percentual de dióxido apenas decaía. A temperatura sugerida pelos autores para produção de bio-gás foi na faixa de 550 °C. Devido ao poder calorífico superior do bio-óleo (32,7 MJ/kg) e do bio-carvão (24,9 MJ/kg), estes produtos se apresentam como uma fonte de energia renovável bastante atraente segundo os autores. Além do uso da fração sólida e gasosa, os pesquisadores concluem que a fração líquida se apresenta como um ótimo combustível a ser empregado diretamente em motores, turbinas e caldeiras para produção de energia.

Tang *et al.*, (2016), realizaram experimentos para otimizar a preparação de carvão ativado a partir de sabugo de milho. A capacidade de adsorção de Cr (VI) dos carvões ativados produzidos também foi avaliada. O impacto da dosagem de adsorvente, tempo de contato, pH inicial da solução e temperatura foi estudado. Os resultados mostraram que o carvão ativado de sabugo de milho produzido apresentou boa capacidade adsorptiva de Cr (VI); a adsorção máxima teórica foi de 34,48 mg/g a 298 K. O valor de adsorção Brunauer-Emmett-Teller e iodo do carvão ativado produzido pode ser 924,9 m<sup>2</sup>/g e 1,188 mg/g , respectivamente. Sob a concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg/ L e pH inicial de 5,8, um equilíbrio de adsorção foi alcançado após 4 h, e a taxa de remoção de Cr (VI) foi de 78,9 a 100 % com uma dose de adsorvente aumentada de 0,5 a 0,7 g/L. Os dados de cinética e equilíbrio concordaram bem com o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e com o modelo de isoterma de Langmuir. A capacidade de adsorção de equilíbrio melhorou com o incremento da temperatura.

#### **4.5 Uso do carvão ativado na indústria**

É de conhecimento geral a importância que o carvão ativado tem, quando se trata de adsorção de componentes químicos, bem como na purificação de água a fim de se adequar aos padrões de potabilidade humana, ou ainda, para fins industriais. Devido à sua alta capacidade como agente adsorvente, o carvão remove odor, sabor, cor, substâncias dissolvidas quimicamente em líquidos, entre outros. Ainda assim, a eficiência do carvão ativado vai muito além do citado anteriormente, é empregado ainda, na remoção de compostos fenólicos, micropoluentes, bactérias, vírus, pesticidas e outros compostos que diminuem a qualidade da água. Neste trabalho, salienta-se principalmente a eficiência do carvão no pré-tratamento de

guas empregadas em sistemas industriais da indústria alimentícia. Algumas de suas aplicações em indústrias de alimentos estão dispostas as seguir:

- Açúcar líquido: remoção de cor e melhoria nas características sensoriais do xarope.
- Bebidas alcoólicas: remoção de cor, e outros compostos como o álcool amílico e aldeídos que influenciam nas características sensoriais da cerveja, vinho, whisky, rum, vodka e cachaça.
- Glicerina: remoção de cor e odor.
- Descafeinação: adsorção e recuperação da cafeína, que pode ser purificada para o uso na fabricação de bebidas ou na indústria farmacêutica.
- Sucos de frutas: remoção de polifenóis coloridos, melanoidinas marrom escuro, sabores indesejáveis, precursores de cor criados durante o processo pesticida e fungicida residuais.
- Ácido cítrico: adsorção de colorantes da solução de ácido cítrico.
- Cana-de-açúcar: usado para descolorir o xarope de cana-de-açúcar antes da cristalização e para remover outras impurezas como aminoácidos e polissacarídeos.
- Amido hidrolizado: usado na descoloração e purificação da glicose, frutose, maltose, dextrose e maltodextrina.
- Gorduras e Óleos Comestíveis: usado para descolorir óleos de palmito, coco, girassol e soja, além de remover hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.
- Flavorizantes: remoção de cor de proteínas vegetais e purificação do glutamato.
- Descloração de água industrial: a remoção do cloro ou descloração da água ocorre por decomposição ou adsorção dos compostos químicos clorados. Quando a água contendo os compostos de cloro é passada pela superfície do carvão ativado, o cloro é primeiro removido por adsorção na superfície ativa, sendo a cinética nessa etapa controlada por difusão. Em seguida, o cloro livre adsorvido é reduzido quimicamente (SCHMIDT, 2011).
- Polimento de efluente industrial: As indústrias sucroalcooleiras se caracterizam por grande demanda de água, e geram volumes proporcionais de vinhaça a serem descartados, sendo caracterizada como um efluente de elevado poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico. Lima *et al.*, (2012) estudaram o tratamento de vinhaça através dos processos de coagulação química com diversos coagulantes como  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{CaO}$  seguido de polimento em carvão ativado. A eficiência do tratamento foi quantificada em termos de remoção de DQO,  $\text{DBO}_5$ , sólidos totais, cor e turbidez. Os resultados experimentais mostraram que o processo de coagulação/floculação com concentração de coagulante de 10 g/l remove uma quantidade significativa de carga orgânica, cor e turbidez. A etapa subsequente com o

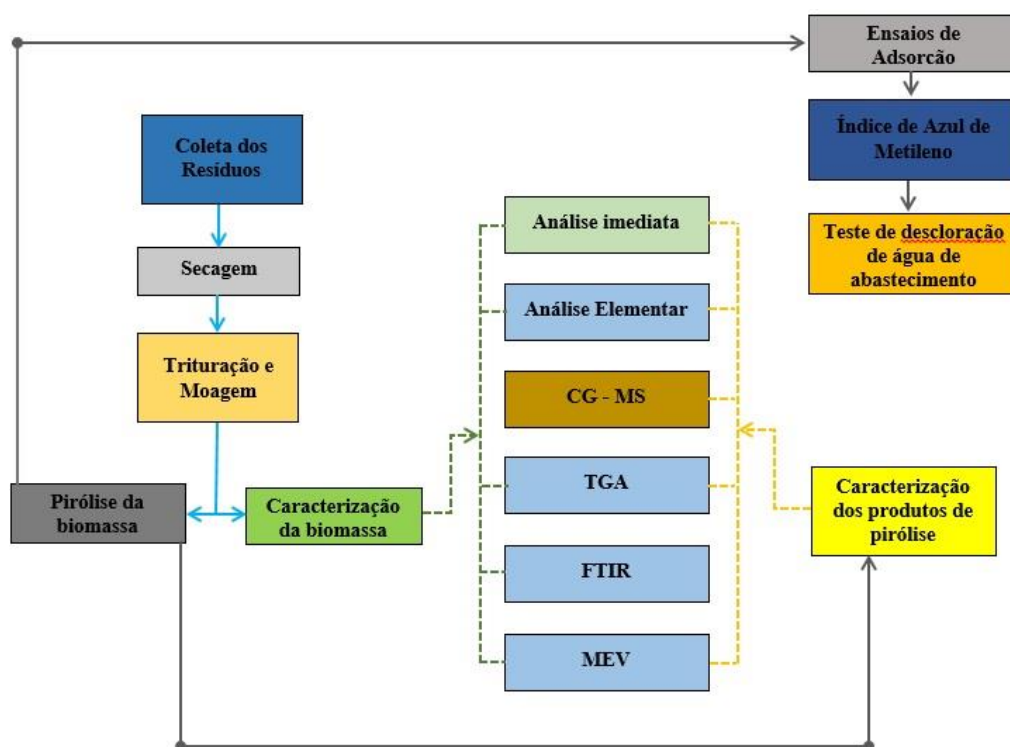


tratamento do carvão ativado completa satisfatoriamente a purificação da vinhaça, gerando eficiência de remoção superior a 90 % para a DQO, e 99 % para cor e turbidez.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Coleta dos resíduos e preparo de amostras

O resíduo empregado no presente trabalho é o sabugo do milho *in natura* proveniente dos processos de produção e utilização do milho (*Zea mays L.*). Todos os resíduos utilizados para análise e experimentos foram coletados na fazenda Paraíso, localizada nas proximidades da cidade de Paraíso do Tocantins, estado do Tocantins. A Figura 6, demonstra a evolução dos procedimentos empregados nesta pesquisa.



**Figura 6** - Fluxograma de evolução da metodologia.

Fonte: Autor (2019).

A secagem dos resíduos ocorreu a 60 °C em uma estufa de marca Thoth, modelo Th-520.150.1 por um período de 24 horas, no laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN), do Instituto Federal do Tocantins – IFTO/Campus Palmas (Figura 7).



**Figura 7** - Secagem da biomassa *in natura*.  
Fonte: Autor (2018)

Para garantir a homogeneidade da biomassa e facilitar os procedimentos analíticos, todas as amostras foram trituradas em moinho de facas forrageiro, da marca Trapp, modelo Trf-300, 3.0Cv – Bivolt, no laboratório LARSEN do IFTO/Campus Palmas, como mostra na (Figura 8).



**Figura 8** - Triturador e biomassa após peneiração.  
Fonte: Autor (2018)

Após o processo de trituração o resíduo foi peneirado em peneira com abertura de 1,41 mm (ABNT, Mesh 14), no Laboratório - LARSEN do IFTO/Campus Palmas.

## 5.2 Caracterização Da Biomassa

Durante a caracterização da biomassa foram obtidas informações acerca do sabugo do milho que possibilitem justificar o seu tratamento termogravimétrico através do emprego da técnica de pirólise rápida para a produção de carvão ativado e outros produtos.

Nos processos de caracterização da biomassa utilizou-se de equipamentos e instrumentos de instituições de ensino superior, podendo citar: (LARSEN) - Laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética no Instituto Federal do Tocantins - (IFTO/Campus Palmas) e Laboratório de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Cariri (UFCA/CE).

### 5.2.1 Cinética de secagem do sabugo do milho *in natura*

Com a finalidade de verificar as divergências de massas nas mesmas condições, foi realizada a cinética de secagem do sabugo do milho em triplicata. A análise foi feita em estufa SP-200 (Figura 9), nas temperaturas de 40 e 50°C durante o mesmo período de tempo. Desta maneira estabelece-se a comparação da perda de água e materiais voláteis existentes na composição do sabugo de milho *in natura* de ambas as amostras.



**Figura 9** - Cinética da biomassa *in natura*.

Fonte: Autor (2018)

### 5.2.2 Cálculo da densidade aparente

Para a determinação da densidade aparente, acoplou-se a uma balança de precisão uma proveta de 100 mL, conforme Figura 10. Posteriormente tarou-se a balança e adicionou-se a biomassa de sabugo de milho *in natura* previamente seca e em forma de pó. Foram obtidas as massas (g) nas sucessivas adições dos respectivos volumes de 20, 40, 60, 80 e 100 mL. A densidade aparente foi obtida através da Equação 1:

$$\text{Densidade} \left( \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) = \left[ \frac{m(\text{g})}{V(\text{mL})} \right] \quad (\text{Equação.1})$$



**Figura 10** - Densidade aparente do sabugo de milho.  
Fonte: Autor (2018)

### 5.2.3 Teor de cinzas

Segundo método sugerido por Sanchez *et al.*, (2009), o teor de cinzas é adicionando a massa de aproximadamente 1g de sabugo de milho em triplicata em cadinhos de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi calcinada a uma temperatura de 815 °C durante 30 minutos em um forno mufla da marca EDG Equipamentos, modelo W-One. Em seguida colocam-se os cadinhos em um dessecador por 1 hora para esfriar e posteriormente efetuar a pesagem. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ASTM 2415-66/86 e seus resultados foram obtidos através da Equação 2:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(A-B)}{(C)} * 100 \quad (\text{Equação.2})$$

A= peso do cadinho + peso amostra após calcinação  
 B= peso do cadinho vazio  
 C= peso da amostra

} (g)

#### 5.2.4 Teor de umidade

A determinação de umidade do sabugo do milho está de acordo com a norma ASTM D 3173-85. Pesou-se uma massa de aproximadamente 1g de sabugo de milho e adicionou a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 105 °C por um período de 1 hora. Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 15 minutos e pesado. Realizou-se a análise em triplicata e o teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 3:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(A-B)}{(C)} * 100 \quad (\text{Equação.3})$$

A= peso do cadinho vazio + peso da amostra  
 B= peso do cadinho + peso amostra pós-aquecimento na estufa  
 C= peso da amostra

} (g)

#### 5.2.5 Material Volátil

De acordo com método sugerido por Sanchez *et al.*, (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa de sabugo de milho foi obtida em triplicata pesando cerca de 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em um forno mufla à temperatura de 915° C, na ausência de oxigênio por um período de durante 30 minutos. O teor de material volátil foi obtido conforme apresenta a Equação 4:

$$\text{Material Volátil (\%)} = \left( \frac{A-B}{C} \right) * 100 \quad (\text{Equação.4})$$

A= peso do cadinho vazio + peso da amostra  
 B= peso do cadinho + peso amostra pós-aquecimento em forno mufla  
 C= peso da amostra

} (g)

### 5.2.6 Teor de carbono fixo-CF

Para determinação do teor de carbono fixo presente na biomassa foi efetuada a diferença descrita de acordo com a Equação 5:

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - [\text{Umidade(\%)} - \text{Cinzas(\%)} - \text{Material Volátil(\%)}]$$

*(Equação.5)*

### 5.2.7 Teores de celulose, hemicelulose e lignina

Os compostos lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) fazem parte da composição das biomassas de origem vegetal, e, são os mais abundantes complexos orgânicos de carbono, tornando-se muito importante as suas quantificações na biomassa.

### 5.2.8 Lignina

O método empregado para isolar e caracterizar a lignina foi o “Klason” (MORAIS, ROSA E MARCONCINI, 2010), segundo a norma TAPPI T. Neste método, coloca-se 1,0 g amostra moída em contato com uma solução de ácido sulfúrico a 72%, resfriado em geladeira de 10 °C a 15 °C, por 24 horas. Depois de decorrido o tempo de digestão, deve-se adicionar 306 mL de água destilada ao almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4%, transferir quantitativamente o conteúdo para um balão de 1.000 mL, e manter o material sob aquecimento e refluxo por 4 horas, contadas a partir do início da fervura. Após o resfriamento por fim, deve-se, então, conectar uma bomba de vácuo ao kitassato par iniciar a filtração. Ao final, o percentual de lignina é encontrado por balanço de massa, pois os polissacarídeos são removidos e a lignina é liberada como resíduo. Deve-se atentar para o fato de que este método é aplicado após as análises da matéria seca do pó, o procedimento deve ser feito pelo menos em duplicata. Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); na massa do funil com cinzas, após calcinação em mufla (MFC), pode-se calcular o teor de cinzas (TC%) e o teor de lignina insolúvel (TLI%), conforme a Equação 6 a seguir:

$$TLI\% = \left\{ \frac{MFL - MF}{MA} * 100 \right\} - TC\%$$

*(Equação. 6)*

### 5.2.9 Celulose

Em um erlenmeyer de 500mL, adicionam-se cerca de 3,0 g do material vegetal, sem umidade nem extrativos, e com seu conteúdo de holocelulose a ser determinado. A seguir, adicionam-se 120 mL de água destilada ou deionizada. Em uma capela de exaustão, deve-se preparar um banho-maria ou de glicerina, que mantenha uma temperatura constante de  $70 \pm 2$  °C. Ao erlenmeyer, devem ser acrescentados 2,5 g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ), com pureza aproximada de 80%, e 1 mL de ácido acético glacial, com pureza  $\geq 99,85$ . O material deve ser aquecido durante 5 horas para a degradação oxidativa da lignina. Por fim, deve-se, então conectar uma bomba de vácuo ao kitassato para filtração. Com base na massa do funil limpo e seco MF; na massa da amostra (MA); e na massa do funil somada à massa de holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pode-se calcular o teor de holocelulose (TH%), que é o mesmo de celulose. É importante lembrar que esses dados referem-se à massa da amostra seca e sem extrativos, conforme as Equações 7 e 8.

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} * 100 \quad (\text{Equação. 7})$$

$$TH\% \text{ corrigido} = \frac{TH\% * [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} \quad (\text{Equação. 8})$$

### 5.2.10 Alfacelulose

Deve-se pesar cerca de 1,0 g da holocelulose seca obtida, e colocá-la em um almofariz, à temperatura ambiente, em que caibam pelo menos 100 mL. Deve-se adicionar 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5% e aguardar 10 min em contato, entre a solução e a celulose e por fim, lavar essa amostra com 40 mL de água destilada ou deionizada ao almofariz, e transferir o material para o funil. O conteúdo do almofariz deve ser transferido para um funil em uma bomba a vácuo ao kitassato para filtração. Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra de holocelulose (MAH); e na massa do funil somada à massa de alfa-celulose, após a secagem em estufa (MFA), pode-se calcular o teor de alfacelulose (TA%), conforme a equação 9 a seguir:

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MAH} * 100 \quad (\text{Equação. 9})$$



Para a obtenção do teor corrigido de alfacelulose ( $TA_{\text{corrigido}}$ ), com base no teor corrigido de holocelulose ( $TH_{\text{corrigido}}$ ), pode-se realizar o cálculo da seguinte fórmula:

$$\frac{TH_{\text{corrigido}} \times TA}{100} * TA_{\text{corrigido}} \quad (\text{Equação. 10})$$

#### 5.2.11 Hemicelulose

Para determinar o percentual do teor da hemicelulose, e por meio do cálculo da diferença entre os valores dos dois teores, holocelulose ( $TH_{\text{corrigido}}$ ) e alfacelulose corrigido ( $TA_{\text{corrigido}}$ ) calcula-se, então, o valor do teor percentual corrigido de hemicelulose ( $THEC_{\text{corrigido}}$ ), conforme a fórmula a seguir:

$$THEC_{\text{corrigido}} = TH_{\text{corrigido}} - TA_{\text{corrigido}} \quad (\text{Equação. 11})$$

#### 5.2.12 Análise elementar-CHN

Amostras de sabugo do milho moído *in natura* foram avaliadas através do método de ignição em um analisador elementar Perkin- Elmer CHNS/O 2400 series II, para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da biomassa. Os ensaios foram realizados no Laboratório Central Analítica da USP em concordância com a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002).

#### 5.2.13 Análise Termogravimétrica-TGA

A caracterização termogravimétrica-TGA foi realizada no sabugo do milho moído com taxas de aquecimento de 10 e 30 °C/min. no equipamento Thermogravimetric Analyser Marca Shimadzu, Modelo TGA-50, foi realizado no Laboratório Central Analítica da USP, para obter informações sobre o processo da perda de massa da biomassa em função da temperatura e do estudo cinético.

#### 5.2.14 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química da biomassa do sabugo de milho foi estudada através da espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier no equipamento de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two realizado no laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Os intervalos nas regiões de espectro foi de  $4000 - 400\text{cm}^{-1}$  se possível com resoluções de  $4\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras  $\text{min}^{-1}$  em pastilha de KBr.

#### 5.2.15 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV.

O corpo da superfície da biomassa foi diagnosticado através da Microscopia Eletrônica de Varredura na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento de caracterização foi da marca Hitachi, modelo TM3000 com ampliação de 50x e 7000x, onde foram avaliados o tamanho dos poros e sua distribuição.

### **5.3 Elaboração de briquetes da biomassa do Sabugo do Milho em pó**

Os briquetes foram produzidos a partir de um volume de biomassa de 320 mL de sabugo de milho *in natura* previamente seca na forma de pó a uma granulometria de 1,41mm. Para a pesagem do material foi usada uma balança analítica, obtendo-se um valor de aproximadamente 80g. Posteriormente foi adicionado a essa biomassa cerca de 70 mL de água destilada para hidratação. A biomassa ficou em repouso por 30 minutos. Para obtenção do formato de briquetes a biomassa hidratada foi prensada dentro de uma tubulação de 20 cm de comprimento e 32 mm de diâmetro. Os briquetes obtidos foram secos em uma estufa a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um período 24 horas. O rendimento obtido foi de cerca de 3 briquetes para cada batelada experimental. A Figura 11 apresenta os briquetes obtidos através da biomassa de sabugo de milho para posterior pirólise em um reator pirolítico de leito fixo.



**Figura 11** - Briquete obtido do sabugo do milho.  
Fonte: Autor (2018)

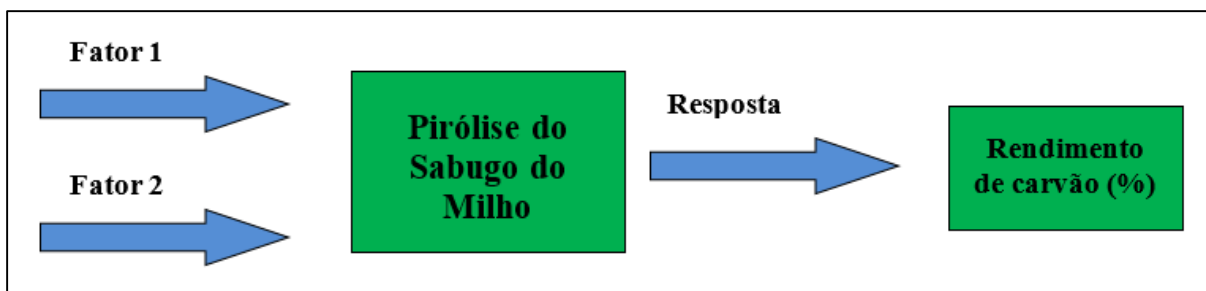
#### **5.4 Planejamento Experimental**

Foi verificado através de planejamento multivariável o efeito de dois fatores no sistema de pirólise do sabugo de milho. O planejamento experimental trata-se de uma ferramenta que serve para avaliar os efeitos e impactos que cada fator influencia nas respostas obtidas, resultando assim na diminuição do tempo, gastos e no desenvolvimento da produção.

A partir dos resultados obtidos do planejamento experimental, determinou-se um modelo estatístico para aferir a produção do carvão e líquidos, utilizando o software estatístico StarSoft STATISTICA para avaliar os efeitos dos fatores.

##### **5.4.1 Pirólise em Reator de Leito Fixo e Planejamento Experimental na Ordem Fatorial de $2^2$ .**

Para a determinação de rendimento de carvão e líquidos através da pirólise, utilizou-se um planejamento multivariável experimental fatorial da ordem de  $2^2$  - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 3 experimentos no ponto central, realizando um total de 11 experimentos de pirólise em um reator de leito fixo tubular de quartzo. Os efeitos investigados foram Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). A representação do planejamento experimental utilizado na pirólise do sabugo do milho (planejamento fatorial  $2^2$ ) pode ser observado na Figura 12.



**Figura 12** - Representação do planejamento experimental empregado na pirólise do sabugo do milho.  
 Fonte: Autor (2018)

A principal vantagem na escolha deste tipo de planejamento é a redução do número de experimentos e por consequência a redução dos custos da análise e otimização do tempo. Os experimentos foram realizados de acordo com as ordens de experimentos apresentados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3** – São apresentados os fatores e níveis empregados no planejamento experimental 2<sup>2</sup>.

Fatores	Níveis				
	(-1,4)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,4)
Temperatura do processo (°C)	360	400	500	600	640
Taxa de aquecimento (°C/min)	13	15	20	25	27

Fonte: Autor (2018)

**Tabela 4** - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

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

Fonte: Autor (2018)

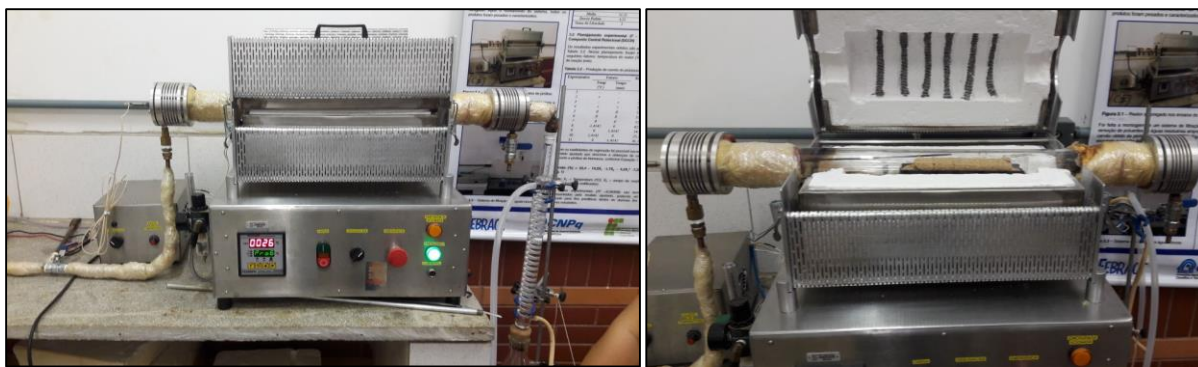
#### 5.4.2 Pirólise em reator de leito fixo

Procedeu-se conversão térmica a um reator de leito fixo tubular de quartzo, de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm. A biomassa foi introduzida ao reator na forma de pallets nas dimensões de 20 cm de comprimento e 20 mm de diâmetro. O reator foi aquecido através de um forno bipartido reclinável. O reator foi operado em regime de batelada, sendo empregado vapor de água como o gás de arraste.

O tubo de quartzo é o compartimento onde se situa os pallets do sabugo do milho, região de ocorrência do processo de termogravimétrico. O gás de arraste atravessa toda dimensão do tubo, transportando os produtos gasosos obtidos na pirólise para fora do leito. Na extremidade de saída é inserido um sistema de condensação para que ocorra a conversão da fração de vapores produzidos na reação em líquidos.

Acoplou-se ao reator um termopar, para o monitoramento da temperatura no interior do leito. A faixa de temperatura e taxa de aquecimento empregados na planta de pirólise variaram de 360 a 640 °C e de 13 a 27 °C min<sup>-1</sup>, respectivamente, conforme apresentado no planejamento experimental (Tabela 3). O reator de pirólise empregado nos ensaios se encontra na Figura 13. O tempo de reação em todos os experimentos foi de 30 minutos.

Para fins de balanço de massa, após o resfriamento da planta de pirólise, todos os produtos (bio-óleo e carvão ativado) foram pesados e armazenados para posterior caracterização química.



**Figura 13** - Reator de pirólise de leito fixo.  
Fonte: Autor (2018)

## 5.5 Caracterizações do Carvão

Os procedimentos analíticos empregados no carvão da biomassa, sabugo de milho, obtidos no reator de pirólise de leito, são descritos a seguir em conformidade com a Figura 14.



**Figura 14** - Fração do sólido obtido através do processo de pirólise de biomassa do sabugo de milho.  
Fonte: Autor (2018)

Para a caracterização química do carvão obtido da pirólise de sabugo de milho *in natura* foram empregados os seguintes métodos:

### 5.5.1 Densidade Volumétrica Aparente do Carvão

A densidade aparente do carvão foi determinada através da relação peso/volume de carvão empacotado em uma proveta de acordo com procedimento descrito anteriormente.

### 5.5.2 pH

O pH do carvão obtido através da pirólise em reator de leito fixo foi determinado de acordo com a norma JIS K1474. O procedimento consistiu em adicionar a um erlenmeyer de 200 mL, 1 g de carvão e 100 mL de água destilada. Levou a mistura a aquecimento e deixou em ebulição por 5 minutos. Resfriou a temperatura ambiente. Na mistura já resfriada adicionou-se 100mL de água destilada e em seguida foi medido o pH da suspensão com um pH-metro de marca Orion Star, modelo A201.

### 5.5.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas do carvão foi obtido de acordo com Sanchez *et al.*, (2009).

### 5.5.4 Teor de umidade

A umidade do carvão foi calculada segundo a norma ASTM D 3173-85.

### 5.5.5 Material Volátil

O material volátil foi obtido segundo a metodologia de Sanchez *et al.*, (2009).

### 5.5.6 Teor de Carbono Fixo – CF

O teor de carbono fixo foi obtido através da diferença descrita segundo a Equação 4 descrita anteriormente.

### 5.5.7 Análise Elementar - CHN

Com a finalidade de se conhecer os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos finos de carvão utilizaram-se da norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002).

### 5.5.8 Análise Termogravimétrica- TGA

A fim de se obter informações sobre o processo de decomposição da lignina presente no carvão do sabugo de milho realizou-se o mesmo procedimento empregado para a análise termogravimétrica do sabugo de milho informada anteriormente.

### 5.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

Com a finalidade de se obter informações sobre a morfologia, o carvão foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em conformidade com o descrito anteriormente. Para obtenção das imagens de forma nítida na análise por MEV do carvão citado foi necessário recobrir as amostras com um material eletricamente condutor e para isso a amostra foi impregnada com ouro.

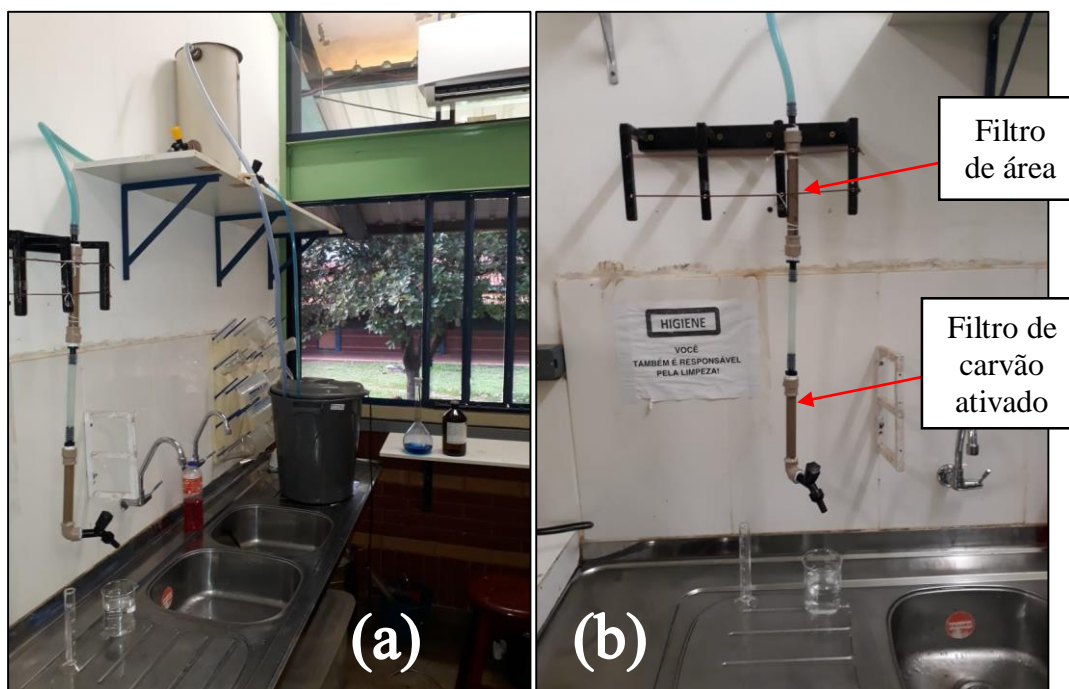
## 5.6 Caracterização Química do bio-óleo

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnômetro de vidro de 10 mL em temperatura ambiente. Para a determinação do pH do líquido foi utilizado um pHmetro digital. Para a identificação dos compostos constituintes do bio-óleo foi realizado o CG-MS do bio-óleo que é empregado um cromatógrafo modelo Varian CP 3800, acoplado a um detector de espectrometria de massas, que foi realizado no laboratório analítico da USP.

## 5.7 Testes de Adsorção

### 5.7.1 Teste de adsorção de azul de metileno em coluna de carvão ativado

O teste foi feito em filtro descendente contendo como meio filtrante o carvão da pirólise do sabugo do milho. Realizou-se o experimento de fluxo contínuo, utilizando a solução do corante a uma concentração de 5 mg/L com pH ajustado a 7,0. Conforme observado na Figura 15, foi empregado um sistema de filtração constituído das seguintes partes: (a) reservatório inferior de 50 litros, (b) reservatório superior de 10 litros com sistema de drenos e (c) sistemas de filtros em série de areia e carvão.



**Figura 15** - (a) Sistema de filtração de corante em filtros em série, (b) Filtro de área seguido de carvão obtido da pirólise de sabugo de milho.

Fonte: Autor (2019)



No reservatório inferior foi instalada uma bomba submersa para o transporte do corante para o reservatório superior. No reservatório superior foi inserido um sistema de drenos com o objetivo de manter o volume do líquido constante e evitar elevadas variações de vazão do líquido durante a etapa de filtração. No reservatório superior existem três tubulações para transporte de líquidos: (a) alimentação do reservatório inferior, (b) dreno para o reservatório inferior e (c) alimentação do filtro. A alimentação do filtro foi feita por gravidade. As dimensões dos filtros são: altura total da tubulação 40 cm, altura do carvão e areia na tubulação 11 cm, diâmetro da tubulação 2,0 cm. Durante a montagem do sistema foi utilizada aproximadamente uma massa de 6 gramas do carvão em cada experimento. A alimentação realizada por gravidade foi mantida a uma vazão média de 3 mL/min.

A adsorção da solução do corante foi medida em espectrofotômetro (Figura 16) de duplo feixe (PERKIN ELMER, LAMBDA 750) em 665 nm, com o auxílio de uma curva de calibração externa, construída pela análise de soluções de concentrações iguais a: 1, 3 ,5, 7, 9 mg/L partindo-se da solução inicial de azul de metileno a 100 mg/L.



**Figura 16** - Análise espectrofotométrica do corante após sistema de filtração.  
Fonte: Autor (2019)

### 5.7.2 Teste de descloração de água de abastecimento

Com o intuito de investigar a aplicação industrial do carvão ativado obtido, foram realizadas análises de adsorção de água de abastecimento para verificar a eficiência do carvão produzido nessa pesquisa frente a remoção de cloro residual. Os testes foram realizados em filtros descendentes, fabricados artesanalmente no LARSEN – IFTO/Campus Palmas Tocantins.

O sistema de filtração é constituído dos seguintes componentes: (a) reservatório de água bruta, (b) bomba peristáltica, (c) motor-agitador de água bruta e (d) filtro de carvão. O transporte de líquidos foi realizado por tubulação de silicone (Figura 17).



**Figura 17** - Sistema de descloração de água de abastecimento obtido da pirólise do sabugo do milho. Fonte: Autor (2018)

O reservatório de água bruta tem uma capacidade de 100 litros. O motor-agitador tem como meta distribuir o cloro residual da água bruta para 2 mg/L, em todo o volume armazenado. A alimentação do filtro foi controlada pela vazão programável da bomba peristáltica, em que o sistema operou com vazão média constante de 6mL/min, durante 26 dias que permitiu avaliar a eficiência do filtro.

Os filtros foram fabricados a partir de uma tubulação de PVC com 20 mm de diâmetro e 12 cm comprimento, foram adicionados no mesmo 6 gramas de carvão ativado do sabugo de milho, pirolisados à temperatura de 500 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de reação de 30 minutos, fixados suas juntas com conexões ‘luva’ nas extremidades do tubo e conexões ‘bico de torneira’ de plástico para melhor vedação dos tubos de silicone. Além disso, fita veda rosca foi aplicada em torno das conexões para garantir que os líquidos não vazassem do sistema.



**Figura 18** - Ensaios de determinação de cloro presente na amostra  
Fonte: Autor (2018)

O teor de cloro ativo nas amostras, antes e após a filtração através de carvão ativado, foi determinado pelo método DPD colorimétrico da marca YSI Water Testing, conforme (Figura 18)

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Caracterização Química da Biomassa

A seguir serão apresentadas as características físico-químicas resultantes das análises experimentais. Os resultados e as imagens apresentadas foram obtidos através de métodos gravimétricos clássicos e instrumentais (Análise Imediata, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar (CHNS-O), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica-ATG).

#### 6.1.1 Análise Imediata e Elementar da biomassa

Na determinação dos teores de umidade, cinzas, massa volátil e carbono fixo da biomassa, realizaram-se ensaios em triplicata, para a obtenção de uma média mais precisa do real percentual de cada componente. Os resultados obtidos através das análises no Laboratório LARSEN estão dispostos na Tabela 5, acrescentando ainda, os teores relativos de outras biomassas citadas na literatura.

**Tabela 5** - Análise imediata de biomassas diversas: (a) SM: Sabugo do Milho, (b) PD: Poda de Árvore, (c) BC: Bagaço de Cana e (d) FC: Fibra de Coco.

<b>Biomassa</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Materiais Voláteis (%) (*)</b>	<b>Cinzas (%) (*)</b>	<b>Carbono Fixo (%) (**)</b>	<b>Autores</b>
<b>SM</b>	<b>9,14</b>	<b>88,12</b>	<b>1,98</b>	<b>9,90</b>	<b>[1]</b>
SM	-	84,68	1,65	13,67	[2]
SM	9,62	87,47	2,51	10,02	[3]
SM	7,00	88,87	2,00	9,13	[4]
PD	8,63	70,95	20,23	8,80	[5]
BC	44,35	79,29	4,55	16,14	[6]
FC	8,87	84,11	1,99	13,9	[7]

\* Análise em base seca

\*\* Valores obtidos por diferença

[1]: presente trabalho; [2]: Dantas (2013); [3]: Alves *et al.*, (2016); [4]: Pereira e Seye (2014); [5]: Petricoski (2017); [6]: Arantes (2014); [7]: Agrizzi (2017).

Fonte: Autor (2018)

O teor de umidade diz respeito à quantidade em massa, de água, perdida pela biomassa, quando esta, é submetida a temperaturas próximas a de ebulição do líquido (100 °C). Após submetido ao processo de secagem descrito anteriormente na metodologia da pesquisa, o teor de umidade da biomassa *in natura* triturada foi de 9,14%, este parâmetro é fundamental quando

se trata da caracterização da biomassa, tendo em vista que está diretamente ligado com o poder de combustão da mesma, havendo uma relação inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a umidade, menor o poder calorífico do material. De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), o teor de umidade dos materiais apresenta um importante papel no desenvolvimento da pirólise. Isto pode ser confirmado pelo fato de que a pirólise é menos drástica quando o processo se realiza com matéria seca. Nesse caso, os produtos da pirólise apresentam componentes levemente decompostos, especialmente compostos oxigenados. Segundo os pesquisadores, o teor de água tem um impacto importante sobre o consumo de energia para a secagem da biomassa. A quantidade de água obtida depois da pirólise, é geralmente, superior ao teor de umidade da biomassa, o que indica que há formação desse líquido durante o processo.

O teor de cinzas é referente ao percentual de compostos inorgânicos presentes na biomassa, como potássio, magnésio, ferro, cálcio, sódio, fósforo, entre outros. Na determinação de cinzas, a biomassa é submetida a processo de combustão em temperaturas na faixa de 800 °C, onde os componentes orgânicos reagem com o oxigênio no processo, restando apenas os minerais inorgânicos. Neste trabalho, o teor de cinzas obtido foi da ordem de 1,98%. Fontes *et al.*, (2009) determinaram que o conteúdo de cinzas tem grande influência na pirólise de biomassa. Segundo os autores, o teor de cinzas da biomassa favorece um aumento do rendimento da fração gasosa e a diminuição do percentual da fração líquida, nas condições operacionais estudadas (reator de leito fluidizado, temperatura do leito de 550 °C, gás de arraste nitrogênio). A concentração de gás H<sub>2</sub> na fração gasosa era bem maior nas amostras que possuíam maiores teores de cinzas. Este fato pode ser atribuído às reações de desidrogenação, favorecidas pelo efeito catalítico das cinzas na pirólise dessa biomassa.

Já o teor de voláteis, é relativo à perda, em massa, de componentes que se volatilizam em temperaturas próximas a 900 °C. Diferentemente do teor de cinzas, a massa volátil é determinada em atmosfera inerte, na ausência de oxigênio, para que se mantenham os compostos orgânicos. Quanto maior o teor de materiais voláteis, maior será o poder de reatividade da biomassa, visto que este, está ligado diretamente com o poder de ignição do material. Nesta pesquisa, o teor de massa volátil encontrado foi de 88,12%. Segundo a literatura, o conteúdo de material volátil da biomassa interfere diretamente na facilidade de se queimar uma biomassa, pois quanto maior o teor de voláteis maior será a reatividade e consequentemente a ignição.

Por fim, o carbono fixo compreende o percentual de compostos restantes após processo de liberação dos materiais voláteis, retirando-se cinzas e umidade. O teor de carbono fixo da

biomassa do sabugo do milho *in natura* foi de 9,90 %, valor próximo aos obtidos por Dantas (2013) e Alves *et al.*, (2016). Para esses autores, existem correlações positivas significativas entre os parâmetros teor de lignina e conteúdo de carbono fixo na biomassa. O rendimento mais elevado de carbono fixo pode ser encontrado para as amostras com maiores teores de lignina, e isso é explicado pelo fato deste componente fundamental da madeira ser mais resistente à decomposição térmica quando comparado à celulose e hemicelulose, devido à sua estrutura complexa.

O percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, presentes na biomassa do Sabugo de Milho *in natura*, considerando que os dois últimos elementos são obtidos por diferença de valores, foram dispostos na Tabela 6. O teor de carbono presente na biomassa estudada por Ramos e Paula *et al.*, (2011), está ligeiramente próximo ao encontrado na presente pesquisa. A relação C/H no sabugo de milho dessa pesquisa foi de 6,7. Segundo Soares *et al.*, (2014), uma relação de grande importância no processo de carbonização da biomassa é a relação C/H, que tende a um maior valor absoluto no carvão quando comparado com a biomassa, devido à maior aromatização e alteração química do material. Vassilev *et al.*, (2010) informam que a biomassa é normalmente rica em umidade, compostos voláteis, Ca, Cl, H, K, Mg, Mn, Na, O e P e possui menores teores de cinzas, carbono fixo, Al, Fe, N, Si, S e Ti, quando comparada com o carvão obtido na pirólise.

**Tabela 6** - Análise Elementar da biomassa do Sabugo do Milho.

Elementos					
C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	S (%)	Referência
<b>43,81</b>	<b>1,27</b>	<b>6,53</b>	<b>48,39*</b>	-	[1]
45,5	0,5	6,7	47	0,3	[2]
46,25	-	5,98	45,08	-	[3]
46,20	0,92	5,42	47,22	0,24	[4]

[1]: presente trabalho; [2]: Ramos e Paula *et al.*, (2011); [3]: Pereira e Seye (2014); [4]: Danish *et al* (2015); \*: obtido por diferença

Fonte: Autor (2018)

### 6.1.2 Teores de lignina, celulose e hemicelulose do sabugo do milho

Materiais lignocelulósicos estão presentes em grande parte na cadeia química da biomassa, como de exemplo do sabugo de milho, a diferença para 100% se refere aos teores de cinzas e extrativos que não foi avaliado nesta pesquisa, como mostra na Tabela 7.

**Tabela 7** - Composição lignocelulósica do sabugo de milho.

<b>Lignina</b>	<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>	<b>Referência</b>
(%)	(%)	(%)	
<b>27,93</b>	<b>50,2</b>	<b>24</b>	<b>Autoral</b>
21,03	40,65	41,15	Padilla (2018)
21,07	26,2	25,8	Macêdo (2013)
35,04	26,09	18,2	Santos (2014)
15,00	50,5	31	Demirbas (2004)

Fonte: Autor (2018)

De acordo com Manzato *et al.*, (2017), a composição química da biomassa varia de acordo com a espécie e do local de cultivo. Segundo os pesquisadores, os teores em base seca podem chegar entre 40 e 55% de celulose, de 25 a 50% de hemicelulose e entre 15 e 35% de lignina. Os resultados da presente pesquisa se enquadram dentre as faixas de teores encontrados pelo autor. O teor de lignina na biomassa *in natura* dessa pesquisa foi de aproximadamente 28 % e ela contribui nas características químicas do bio-óleo produzido no processo de pirólise da biomassa bem como nas propriedades do carvão. De acordo com Paz (2017), a lignina é uma macromolécula aromática, altamente irregular em sua constituição amorfa, possui composição elementar carbono, hidrogênio e oxigênio. É um polímero complexo responsável pela formação da parede celular que tem alto peso molecular e como base estrutural unidades fenil - propano e provavelmente está ligada aos Polissacarídeos (polioses) da madeira.

### 6.1.3 Densidade Aparente

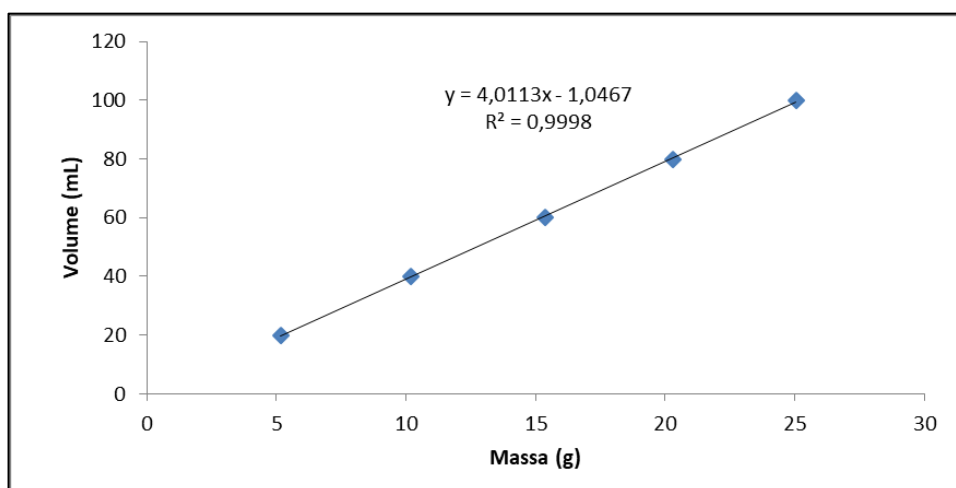
Para determinação da densidade volumétrica aparente da biomassa do sabugo de milho *in natura*, empregou-se a média aritmética dos valores apresentados na Tabela 8, o valor médio encontrado foi de 0,254 g/mL, considera esse parâmetro importante devido a sua influência na compactação da biomassa na percolação de fluidos como por exemplo o ar.

**Tabela 8** - Densidade volumétrica aparente do sabugo de milho.

<b>Ensaio</b>	<b>Densidade (g/mL)</b>
1	0,258
2	0,251
3	0,256
4	0,253
5	0,250
<b>Média</b>	<b>0,254</b>

Fonte: Autor (2018)

O gráfico de dispersão da massa (x) em função do volume (y) da biomassa se apresenta na Figura 19.



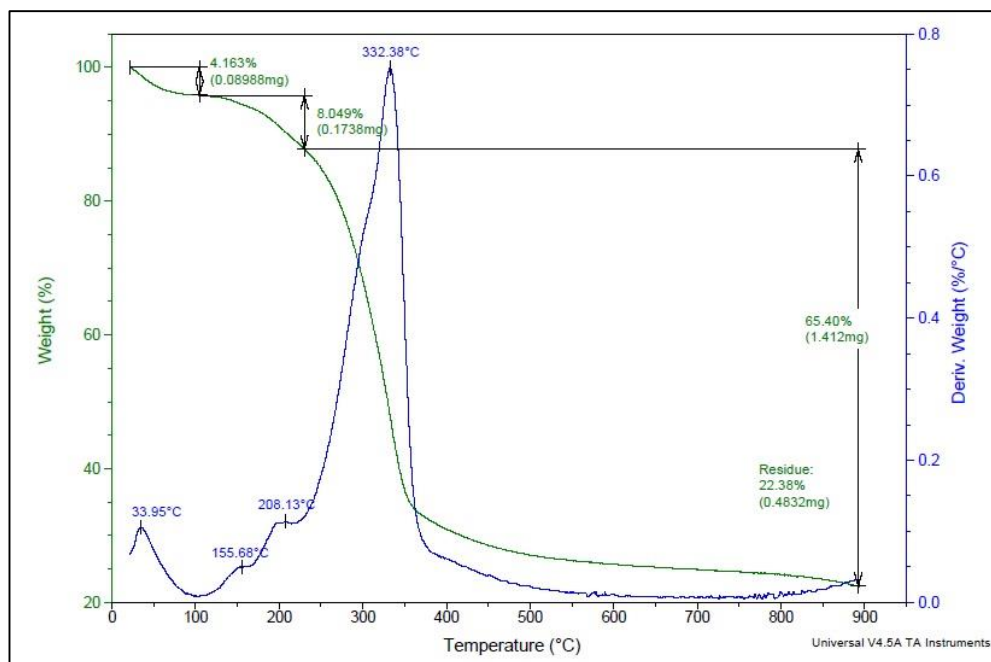
**Figura 19** - Densidade do sabugo do milho.

Fonte: Autor (2018)

#### 6.1.4 Análise Termogravimétrica

Apresenta-se na Figura 20, dados da decomposição térmica dos compostos lignocelulósicos da biomassa do sabugo de milho, demonstrados em curva termogravimétrica (TGA).





**Figura 20** - Gráfico termogravimétrico obtido.  
 Fonte: Autor (2018)

Identificaram-se quatro eventos de perda de massa principais na análise. As temperaturas iniciais e finais da faixa do evento estão dispostas na Tabela 9. Por meio da análise das curvas obtidas apresentadas na Figura 23, verifica-se a redução da umidade, que, de maneira gráfica, é demonstrada pela manifestação de dois eventos, o primeiro é indicado em 38 °C e o seguinte é observado por volta de 155 °C. Nestes primeiros eventos, percebe-se principalmente a perda de água e outros líquidos que se volatilizam nessa faixa de temperatura. Por outro lado, a temperatura onde se encontra o segundo evento é bem superior ao ponto de ebulição da água, e de acordo com Pedroza (2011), isso se explica devido ao fato de que materiais com percentual de cinzas elevado em sua composição química tem o máximo de desprendimento de voláteis a temperaturas mais elevadas. Em sequência, nota-se outra perda considerável no percentual de massa, entre as temperaturas de cerca de 150 a 220 °C, referente a decomposição térmica da hemicelulose, tendo em conta que em processos térmicos, esta fração é a primeira que sofre alteração em sua estrutura química. A terceira grande perda, se deve a decomposição da celulose, que ocorreu entre as faixas de 245 a 360 °C. Finalizando a degradação química, tem-se a lignina, que se inicia por volta de 400 °C e permanece até 900 °C, encerrando a perda de massa.

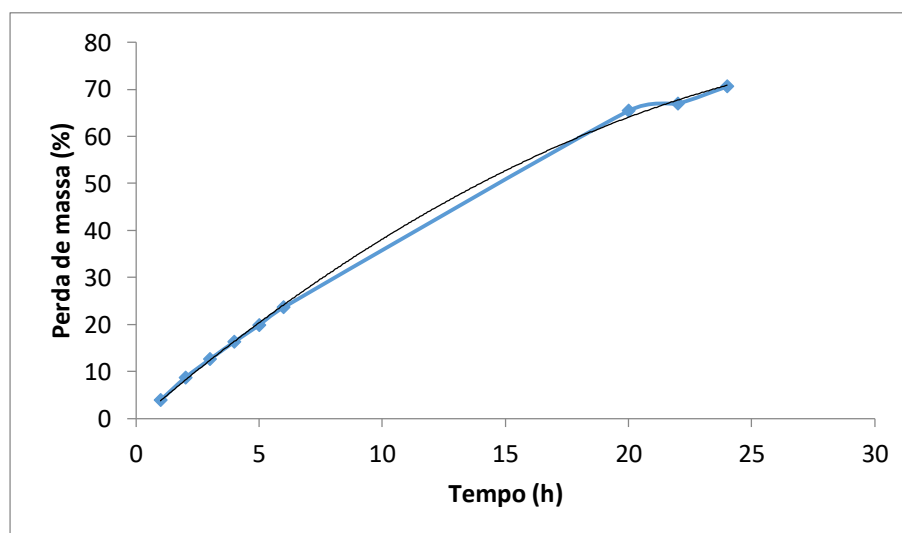
**Tabela 9** - Variação de massa e intervalos de temperaturas obtidos das curvas TGA da amostra de biomassa de Sabugo de Milho.

Evento	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Perda de massa (%)
1	20	115	2,159	2,069	4,16
2	150	220	2,069	1,895	8,04
3	245	360	1,895	1,209	36,20
4	400	900	1,209	0,953	21,16

Fonte: Autor (2018)

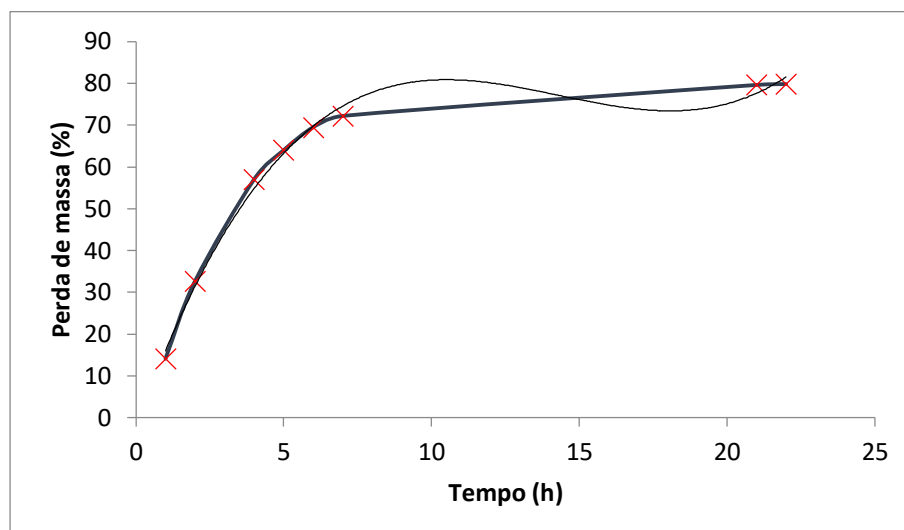
### 6.1.5 Estudo Cinético de secagem do sabugo de milho *in natura*

As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas de secagem da biomassa *in natura* em função do tempo, nas temperaturas de 40 e 50 °C. Observa-se que ao se aumentar a temperatura de 40 para 50 °C, obteve-se um aumento significativo na perda de massa úmida da biomassa. Sánchez *et al.*, (2009) afirmam que a etapa na qual se gasta mais energia em processos térmicos é o estágio de secagem inicial da biomassa, visto que isso também depende do teor de umidade da amostra.



**Figura 21** - Cinética do Sabugo do Milho à 40 °C.

Fonte: Autor (2018)

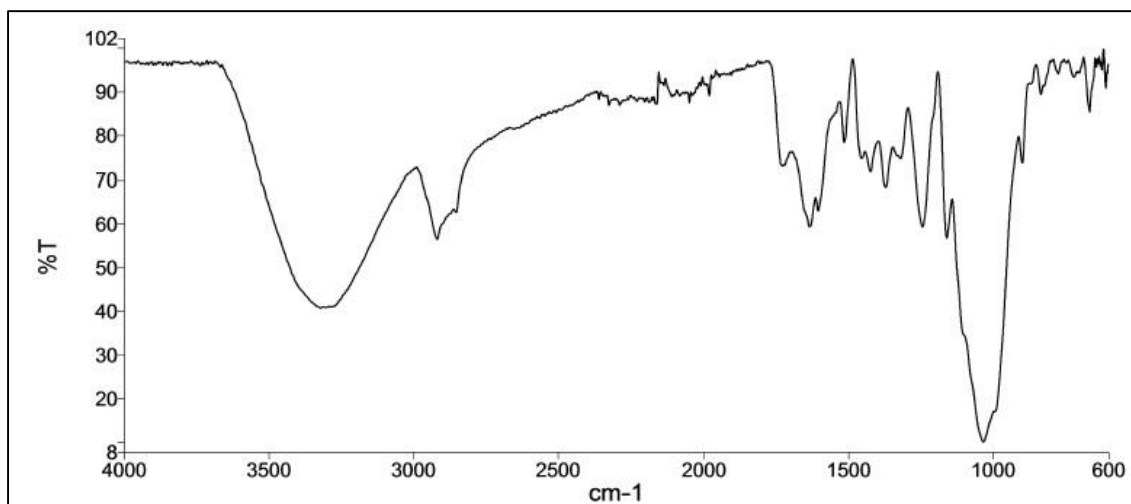


**Figura 22** - Cinética da secagem do milho à 50 °C.  
 Fonte: Autor (2018)

Observou-se que a curva evidenciando o percentual de perda de massa em função do tempo em horas, aumentou com a elevação da temperatura de 40 para 50 °C. Verificou-se um aumento de aproximadamente 9% de redução na massa da amostra no aumento da temperatura nos tratamentos adotados. Outro ponto que se pode notar, é que, ao final do ensaio, o peso da amostra submetida a secagem em 50 °C permaneceu-se constante (evidenciando a secagem completa do material), diferentemente da amostra submetida a 40 °C, que ao final do ensaio ainda sofria perda de massa, por se tratar de uma temperatura inferior, sendo assim necessário, maior tempo para que se atingisse um peso constante durante o ensaio cinético. Para um período de secagem de 21 horas, os percentuais de perdas de massas nos tratamentos a 40 e 50 °C foram de, respectivamente, 68 e 79 %.

#### 6.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR

As análises nos espectros na região do infravermelho foram realizadas com o objetivo de estudo nos principais grupos funcionais presentes na biomassa do sabugo de milho como apresenta a Figura 26. Ademais, torna possível a utilização de um estudo comparativo com o carvão obtido na pirólise do sabugo de milho e da biomassa. Desta maneira, conseguem-se dados dentre as possíveis alterações presentes regiões de espectro em análise do sabugo de milho através do processo termoquímico. Para entendimento dos resultados obtidos nos espectros de FTIR empregou-se a metodologia descrita por Silverstein *et al.*, (2007). A Figura 23 dispõe do espectro obtido para a biomassa em estudo.



**Figura 23** - Espectro de FTIR da biomassa do sabugo de milho.  
 Fonte: Autor (2018)

A Tabela 10 apresenta o estudo sobre principais localizações das bandas no FTIR como também atribuições nestas regiões, como mostrado na Figura 23.

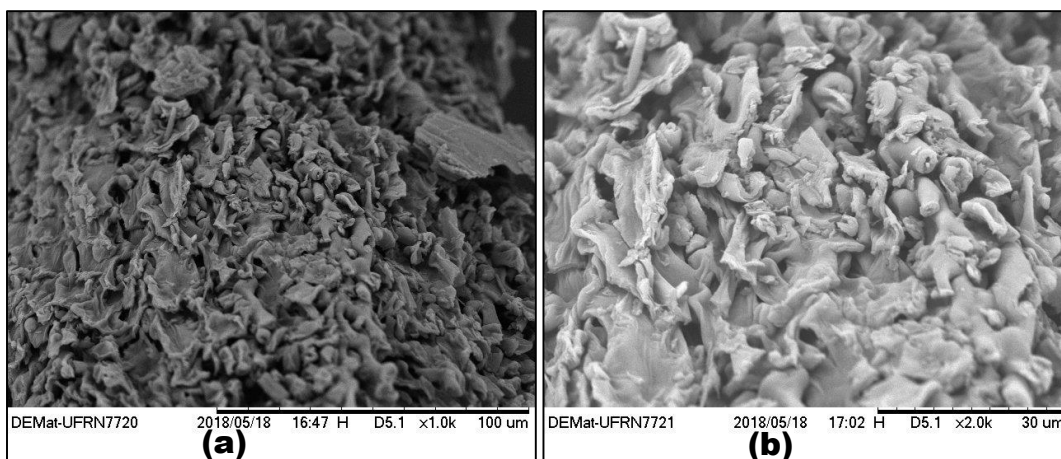
**Tabela 10** - Atribuição das bandas no FTIR da biomassa do Sabugo de milho.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
Entre 3400 e 3200 (relativo a banda larga)	Deformação axial do grupo O-H (associado) ou N-H (associado em aminas secundárias)
Entre 2900 e 2800	Vibrações de estiramento do grupo C-H
Entre 2400 e 2000	Estiramento do grupo C≡N (nitrilas)
1640	Estiramento do grupo C=O (de amidas)
1060	Deformação angular do grupo C-O

Fonte: Autor (2019)

### 6.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 27 dispõe-se do MEV da biomassa do sabugo de milho com magnificação de 1000x e 2000x. Nota-se na micrografia que a geometria da biomassa do sabugo é constituída de diferentes formas de microfibras, havendo espaços vazios e aberturas organizados de maneira irregular, assim como também as estruturas menores que não possuem uma forma fixa e estão dispostos de maneira não ordenada entre as estruturas maiores.



**Figura 24** - Superfícies morfológicas da biomassa do sabugo de milho, com aumento de: (a) 1000 e (b) 2000x.  
Fonte: Autor (2018)

Pode-se notar que a inhomogeneidade da amostra aumentada em 1000x é melhor observada do que na aumentada em 2000x. Por outro lado, os espaços vazios e aberturas são melhores observados na magnificação de 2000x. Estruturas com formas definidas não se encontram com frequência nas magnificações apresentadas, tendo-se uma superfície irregular.

## 6.2 Rendimentos das frações obtidas durante a pirólise do sabugo de milho

Os resultados experimentais obtidos no planejamento multivariável experimental fatorial da ordem  $2^2$  – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), são apresentados na Tabela 11. Neste planejamento foram investigados os seguintes fatores: temperatura do reator (Temp. °C) e Taxa de aquecimento (°C/min).

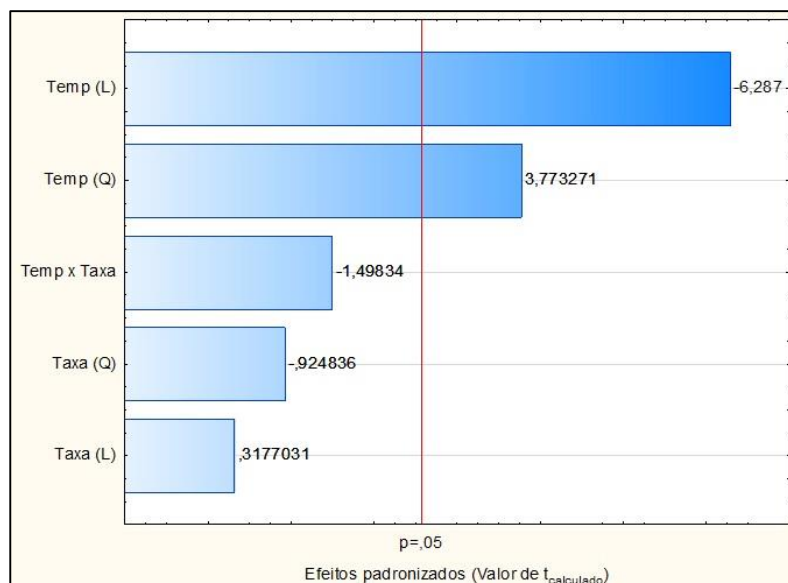
**Tabela 11** - Resultados do Planejamento DCCR -  $2^2$  obtidos para as frações sólida durante a pirólise do sabugo de milho no reator de leito fixo.

Experimentos	Fatores		Carvão (%)
	Temp. (°C)	T. Aquec. (°C/min)	
1	-	-	36,45
2	+	-	28,02
3	-	+	46,89
4	+	+	21,61
5	0	0	28,19
6	0	0	28,10
7	0	0	28,14
8	-1,4	0	<b>71,12</b>
9	0	1,4	25,84
10	1,4	0	24,22
11	0	-1,4	25,12

Fonte: Autor (2019)

O maior rendimento para fração sólida (carvão ativado) foi de 71,12 %, na temperatura de 360 °C com a taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de pirólise de 30 minutos. Enquanto que o rendimento mínimo foi de 21,6 % com uma temperatura de 600 °C e com uma taxa de aquecimento de 25 °C/min e tempo de pirólise de 30 minutos.

Com a finalidade de se verificar a influência dos parâmetros estudados na produção de carvão, foi realizado em um software de estatística para avaliar os efeitos a partir da construção de um Diagrama de Pareto na Figura 25.



**Figura 25** - Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial DCCR – 2<sup>2</sup> para a obtenção de carvão a partir da pirólise da biomassa do sabugo de milho.

Fonte: Autor (2019)

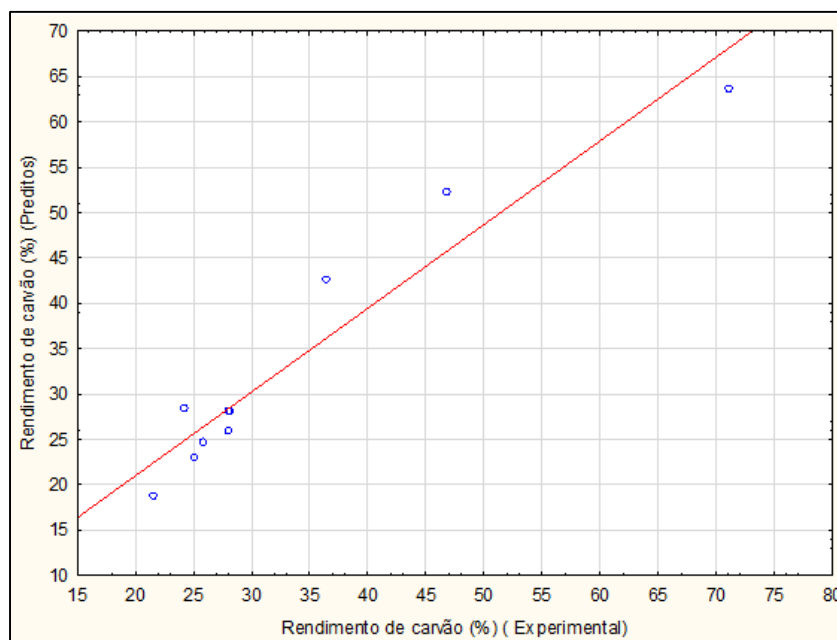
O Diagrama de Pareto (Figura 28) gerado a partir dos dados do planejamento fatorial DCCR - 2<sup>2</sup> mostrou-se que a temperatura teve efeito negativo para fração sólida (-6,29), e a mesma foi a única responsável com efeito significativo para a produção de carvão obtido nessa pesquisa.

Segundo Siebeneichler *et al.*, (2017), a temperatura final de pirólise desempenha um papel muito importante nas diversas reações químicas envolvidas no processo e também influencia nas características químicas e físicas dos produtos gerados. Para a maioria das biomassas, o aumento da temperatura e do tempo de reação reduz a produção final tanto de compostos voláteis e líquidos, como a de carvão. Porém, estes fatores associados favorecem o aumento da organização estrutural do carvão produzido. O prolongado aquecimento e altas temperaturas podem causar o colapso das paredes celulares, levando ao aumento do volume de poros, porém reduzindo a área superficial específica.

De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), a temperatura é o fator principal no processo termoquímico da pirólise. As reações que ocorrem durante este processo endotérmico estão totalmente relacionadas com o fator da temperatura que a biomassa é submetida. A temperatura é um parâmetro principal que influencia o rendimento dos produtos finais almejados como: frações sólidas (Carvão), líquidas e gasosas não condensáveis. Sendo que quanto maior a temperatura, maior o grau de decomposição térmica da biomassa, com consequente aumento da fração líquida e gasosa, consequentemente menor rendimento em carvão.

A Figura 26, apresenta os valores previstos a partir do planejamento experimental versus

valores observados após o processo de pirólise. Essa divergência entre os valores podem estar associados a erros ou interferência ocorrida no próprio reator de pirólise de leito fixo.



**Figura 26** - Valores experimentais versus valores preditos, para a obtenção de rendimento de carvão a partir da pirólise do sabugo de milho.

Fonte: Autor (2019)

Considera-se ainda que o reator empregado no estudo da degradação térmica do sabugo do milho dispõe de um mecanismo que torna difícil o trânsito do bio-óleo pelos vapores de água introduzido em uma das extremidades, e isso pode ter contribuído para a condensação de líquidos ainda na extensão do reator. Com uma maior permanência dos vapores pirolíticos dentro do reator podem ocorrer reações secundárias que propiciam uma maior formação de carvão no sistema (PEDROZA *et al.*, 2014).

A Tabela 12 mostra os efeitos das variáveis estudadas na obtenção de carvão durante a pirólise de sabugo de milho em reator de leito fixo. Foram desconsiderados os efeitos de interação entre as variáveis. Os efeitos significativos foram destacados em negrito (a um nível de 95% de confiança). A temperatura ( $p = 0,0015$ ) e a média ( $p = 0,003$ ) foram os únicos efeitos significativos no rendimento da fração sólida do processo de pirólise de sabugo de milho.



**Tabela 12** - Coeficientes de Regressão do Planejamento DCCR - 2<sup>2</sup> obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise do sabugo de milho em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes regressão	Erro Padrão	T <sub>calc</sub> (3)	p-valor
Média	<b>28,14</b>	<b>3,23</b>	<b>8,72</b>	<b>0,003</b>
X <sub>1</sub>	<b>-12,50</b>	<b>1,98</b>	<b>-6,33</b>	<b>0,0015</b>
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	8,93	2,35	3,80	0,0127
X <sub>2</sub>	0,63	1,98	0,32	0,7625
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-2,16	2,35	-0,92	0,3998
X <sub>1</sub> . X <sub>2</sub>	-4,21	2,80	-1,51	0,1922

Fonte: Autor (2019)

Com os coeficientes de regressão apresentados pela Tabela 12, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a obtenção de carvão da pirólise da biomassa de sabugo de milho, conforme a Equação 12. Os efeitos da média (28,14) e da temperatura (-12,50) foram significativos a um nível de 95 % de confiança.

$$\text{Rendimento de Carvão (\%)} Y_1 = 28,14 - 12,5 X_1 + 8,93 X_1^2 + 0,63 X_2 - 2,16 X_2^2 - 4,1 X_1 . X_2$$

(Equação. 12)

Em que: X<sub>1</sub> = Temperatura; X<sub>2</sub> = Taxa de aquecimento.

A Tabela 13 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a produção de carvão na pirólise do sabugo de milho.

**Tabela 13** - ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise do sabugo de milho em reator de leito fixo.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	1917,3	5	383,5	12,3	0,00780
Resíduos	156,3	5	31,3		
Falta de Ajuste	156,3	3	52,1	25627,1	0,00004
Erro Puro	0,0	2	0,0		
Total	2073,7	10			

$R^2 = 92,46\%$ ;  $F_{\text{tabelado}}(5; 5; 0,05) = 5,05$ .

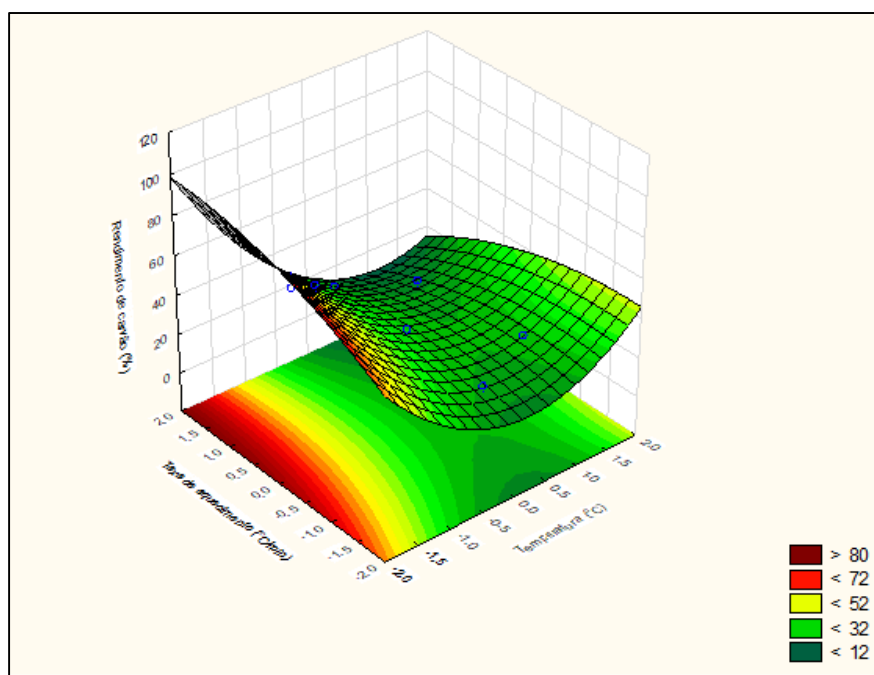
Fonte: Autor (2019)

O coeficiente R<sup>2</sup> obtido pela regressão foi de 0,9246, indicando um bom ajuste do modelo, apresentando-se uma aglomeração dos pontos próximos da reta representativa.

Para mostrar a eficiência do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 13), foi realizado o teste F, determinado pela seguinte fórmula ( $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão}/\text{Quadrado médio erro}$ ), que obteve-se para  $F_{\text{calculado}}$  (12,3), e para a regressão  $F_{\text{tabelado}}$  (5,05). Para ser preciso estatisticamente, o valor de  $F_{\text{calculado}}$  deve ser maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ . (NETO *et al.*, 2007; RODRIGUES e LEMMA, 2009).

Logo, os dados experimentais obtidos são bem representados pelo modelo estatístico ajustado, podendo ser utilizado para fins preditivos na região adotada pelos fatores (temperatura e taxa de aquecimento).

Através da análise da superfície de resposta (Figura 30), pode-se verificar a forte influência da temperatura, na produção de carvão durante o processo. As regiões, destacadas em vermelho na Figura 27, indicam as condições de maior produção de carvão, a partir da pirólise de sabugo de milho. Essa área ótima foi determinada experimentalmente com as seguintes combinações entre as variáveis aqui estudadas: (a) temperatura (360 a 400 °C) e (b) taxa de aquecimento (25 a 27 °C/min)



**Figura 27** - Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise do sabugo de milho, com os fatores Temperatura (Temp. °C) e Taxa de aquecimento (°C/min).

Fonte: Autor (2019)

### 6.3 Caracterização Química dos Produtos de Pirólise

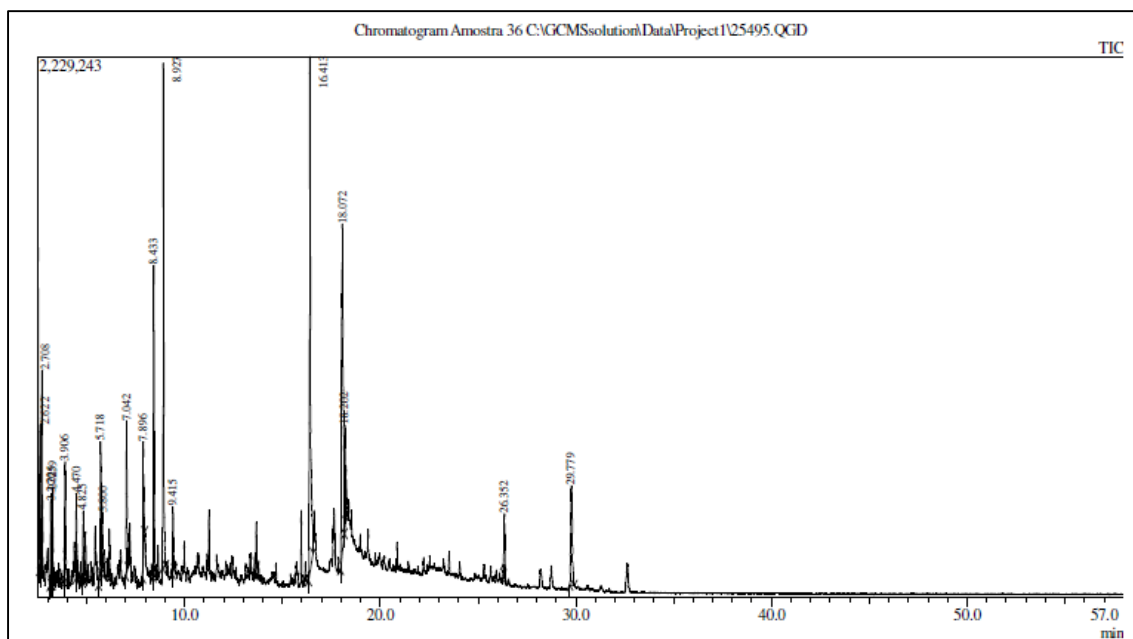
São apresentados a seguir os resultados experimentais das caracterizações químicas do carvão ativado e bio-óleo, obtidos durante degradação termoquímica do sabugo de milho.

#### 6.3.1 Caracterização Química do bio-óleo

No procedimento da pirólise do sabugo de milho geraram-se dois líquidos, um de coloração amarelada e odor forte (extrato ácido) e o segundo deles de coloração escura e viscoso (bio-óleo). O bio-óleo foi caracterizado através das seguintes técnicas analíticas: Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – CG/MS, densidade aparente e pH e temperatura. Os subprodutos foram obtidos na temperatura de 500 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min, sendo o tempo de reação igual a 30 minutos.

##### 6.3.1.1 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MS).

Efetuuou-se uma análise cromatográfica para a determinação dos principais componentes químicos do bio-óleo (Figura 28). O subproduto empregado nesta análise foi obtido nas condições de 500 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min. Como mostrado na Tabela 14, o ensaio analítico identificou 20 compostos químicos presentes no bio-óleo, sendo os principais observados nos picos 14 (Tr = 14,9 min), 16 (Tr = 16,41 min) e 17 (Tr = 18,07 min), em virtude de apresentarem uma maior área percentual.



**Figura 28** - Cromatograma do bio-óleo do sabugo do milho.  
 Fonte: Autor (2018)

**Tabela 14** - Compostos presentes no bio-óleo produzido a partir do sabugo de milho terminados por CG/MS.

Pico	*Tr (min)	Área percentual	Nome do composto
1	2,622	2,56	2-Furanometanol
2	2,708	3,30	2-Propanona , 1-(acetiloxi)-
3	3,170	1,53	2- Ciclopenteno -1-ona, 3-metil-
4	2,225	1,57	Etanona, 1-(2-Furanil)-
5	3,259	2,22	Butirolactona
6	3,906	3,90	Furo[3,4-b]furano-2,6(3H,4H)-dione, 4-etildil
7	4,470	2,67	Fenol
8	4,825	1,65	1,2-Ciclopentanodiona, 3-metil-
9	5,718	4,75	Fenol, 2-metoxi-
10	5,800	1,85	Hexano, 3,3 - dimetil -
11	7,042	4,43	Fenol, 4-etil-
12	7,896	3,69	Benzofurano, 2,3-dihidro-
13	8,433	6,40	Fenol, 4-etil-2- metoxi
14	8,927	10,68	Ethanone, 1-(2- hidroxi -5- metilfenilo -
15	9,415	1,46	Fenol, 2,6- dimetoxi -
16	16,413	18,09	n-Hexadecenal
17	18,072	18,99	cis-9-Hexadecenal
18	18,202	2,89	9,12- Ácido Octadecadienóico, éster metílico
19	26,352	1,87	Estigmasta -3,5-dieno
20	29,779	5,49	.gama-Sitosterol

\*Tempo de retenção

Fonte: Autor (2019)

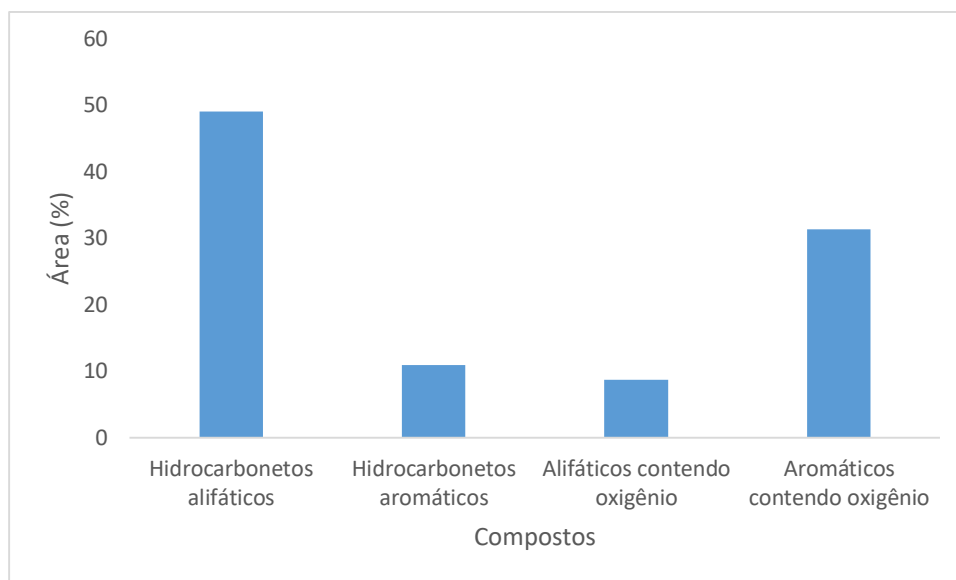
A Figura 29 apresenta a área dos picos dos cromatogramas obtidos para o bio-óleo em função dos grupos funcionais das moléculas dos principais constituintes.

O bio-óleo em estudo é constituído de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ácidos carboxílicos de longas cadeias; fenóis, cetonas, aldeídos, ésteres de longas cadeias carbônicas, éter e álcool. Os hidrocarbonetos alifáticos foram encontrados em maior proporção no bio-óleo na presente pesquisa (49 %) seguido dos compostos aromáticos oxigenados com 31 %. Segundo Pedroza (2011), esses compostos podem ter sido formados a partir de reações de descarboxilação e descarbonilação dos componentes presentes na biomassa. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono, e na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono.

De acordo com Dominguez *et al.*, (2006), os óleos pirolíticos apresentam compostos alifáticos e oxigenados com poder calorífico de 35,8 kJ/g, apresentando um bom desempenho em motores de ciclo diesel. Shen e Zhang (2003) e Doshi, Vuthaluru e Bastow (2003), também concluíram que o bio-óleo tem grande potencial para uso em motores de ciclo diesel.

Os compostos fenólicos encontrados no bio-óleo, produzido no reator de leito fixo dessa pesquisa, foram: fenol, 2-metoxi fenol, 4-metil fenol, 4-etil-2-metoxi fenol e 2,6- dimetoxi fenol. Esses compostos são amplamente utilizados na indústria química. Segundo Pedroza (2014), o uso primário do fenol está associado à produção de resinas fenólicas que são utilizadas na construção de madeira compensada, automóveis e indústrias de aparelhos eletrodomésticos. Compostos a base de fenol também são usados na produção de produtos intermediários da fabricação de nylon e resinas epóxicas. Devido à sua ação anti-séptica pode ser aplicado em desinfetantes e em produtos de higiene pessoal. Segundo a literatura, a lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002).bio-óleo, além de contribuir para a formação do carvão e outros produtos tais como metanol e parte de ácido acético.

Não foram detectados compostos de nitrogênio, enxofre e hidrocarbonetos poliaromáticos no bio-óleo obtido nessa pesquisa.



**Figura 29** - Percentual de áreas dos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo.

Fonte: Autor (2019)

#### 6.3.1.2 Densidade e pH do Bio-óleo obtido pós tratamento térmico

O bio-óleo obtido apresentou densidade aparente de 1,52 g/cm<sup>3</sup>. De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), a densidade de bio-óleos está relacionada com o conteúdo de água presente no líquido. Os autores reportam valores de densidade de 1,2 - 1,3 g/mL. Figueiredo (2011) informa que a densidade é de pouca importância como uma indicação de característica de combustão.

O valor obtido para o pH do bio-óleo do sabugo de milho da presente pesquisa foi de 2,5 a uma temperatura de 25 °C. Devido a sua acidez, recomenda-se o controle da corrosão do bio-óleo antes do seu uso em motores estacionários em substituição ao óleo diesel comercial. De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), o pH de bio-óleo proveniente de materiais lignocelulósicos e outras biomassas é baixo devido à presença de ácidos carboxílicos, principalmente o acético e o fórmico. A mistura desses ácidos com a água é a principal responsável pela corrosividade dos líquidos pirolíticos, especialmente a elevadas temperaturas.

#### 6.3.2 Caracterização do Carvão

A seguir serão apresentados dados referentes às características físico-químicas do carvão ativado obtido no processo de pirólise. Os resultados e as imagens apresentadas foram obtidas através de métodos gravimétricos clássicos e instrumentais (Análise Imediata e Elementar (CHNS-O), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise

Termogravimétrica-ATG). O carvão da biomassa do sabugo de milho obtido através do tratamento térmico pode ser observado na Figura 30.



**Figura 30** - Carvão ativado do sabugo do milho.  
Fonte: Autor (2018)

#### 6.3.2.1 Análise Imediata e Elementar do Carvão Ativado

Para determinação dos teores de umidade, cinzas, massa volátil e carbono fixo do carvão ativado obtido no processo de tratamento termoquímico, realizaram-se ensaios em triplicata, com o objetivo de encontrar uma média que melhor representasse o percentual de cada parâmetro. O carvão empregado nas análises apresentadas a seguir foi obtido nas seguintes condições: (a) 500 °C, (b) 20 °C/min e (c) 30 minutos. Os resultados obtidos através das análises no Laboratório LARSEN estão dispostos na Tabela 15, acrescentando ainda, os teores relativos de análises imediatas de amostras de carvões citados na literatura. Onde, (a): temperatura; (b): taxa de aquecimento e (c): tempo de reação.

**Tabela 15** - Análise imediata do carvão. SM: Sabugo do Milho; PD: Poda de Árvore; BC: Bagaço de Cana; FC: Fibra de Coco.

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Materiais Voláteis (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Carbono Fixo (%)</b>	<b>Autores</b>
SM	3,4297	38,683	17,09	40,7973	[1]
SM	5,40	30,74	6,97	62,29	[2]
SM	-	39,83	4,00	56,17	[3]
PD	2,80	23,06	9,60	67,34	[4]
BC	3,72	73,18	3,80	19,30	[5]
FC	4,85	29,90	13,03	58,07	[6]

[1]: presente trabalho; [2]: Vieira (2012); [3]: Padilla (2018); [4]: de Meira (2010); [5]: Gonçalves et al., (2014); [6]: Cortez et al., (2009).

Fonte: Autor (2018)

Quando comparado o parâmetro material volátil da biomassa e do carvão aqui obtido, nota-se que este último sofre uma redução bem significativa, o que de acordo com Vieira (2012), garante um melhor aproveitamento do subproduto quando submetido a processos de conversão energética, visto que quanto menor o teor de materiais voláteis presentes no carvão, este queimará de maneira mais lenta durante o processo de produção de energia. Nesta pesquisa, o teor de voláteis obtidos na análise imediata do carvão foi de aproximadamente 38,7%, valor próximo ao encontrado por Padilla (2018) de 39,8%.

A umidade do carvão é um parâmetro importante quando se deseja empregar o material para geração de energia através de sua queima. Observa-se uma diminuição do teor de umidade do carvão quando se compara com a biomassa *in natura*. A umidade do carvão obtida no presente estudo foi de 3,43% aproximadamente, enquanto para Vieira (2012) este percentual chega a 5,4%.

A influência da quantidade de cinzas, carbono-fixado, umidade e material volátil presentes no carvão ativado é a mesma exercida na biomassa *in natura*, no qual já foi citada anteriormente.

A análise elementar do carvão obtido através do processo de pirólise da biomassa do sabugo de milho está disposta na Tabela 16.

**Tabela 16** - Análise Elementar do carvão ativado do Sabugo de Milho.

Elementos					
C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	S (%)	Referência
<b>72,34</b>	<b>1,20</b>	<b>0,80</b>	<b>25,66*</b>	-	[1]
71,64	1,23	3,40	23,73	-	[2]
84,87	1,83	1,15	11,78	0,04	[3]

[1]: Presente trabalho; [2]: Dionizio (2017); [3]: Bavaresco (2017).

\*obtido por diferença

Fonte: Autor (2018)

Na pesquisa realizada por Dionizio (2017), observa-se que o percentual de carbono do carvão obtido em processo de pirólise foi de 71,64%, valor próximo ao encontrado no presente trabalho (72,34%). Os valores para o teor de hidrogênio por sua vez, se encontram bastante próximos do obtido por Bavaresco (2017), enquanto que para os teores de nitrogênio e oxigênio,



estes se aproximam aos apresentados por Dionizio (2017). Não foi identificado enxofre na constituição do carvão ativado obtido nessa pesquisa. A relação C/H no carvão (90,4) foi bem superior à obtida para a biomassa in natura (C/H = 6,7).

### 6.3.2.2 Densidade Aparente e pH do carvão

A média da densidade volumétrica aparente do carvão de sabugo de milho obtido nos ensaios no Laboratório LARSEN foi de 0,103 g/mL, conforme apresentado na Tabela 17 a seguir.

**Tabela 17** - Densidade aparente do carvão do sabugo do milho.

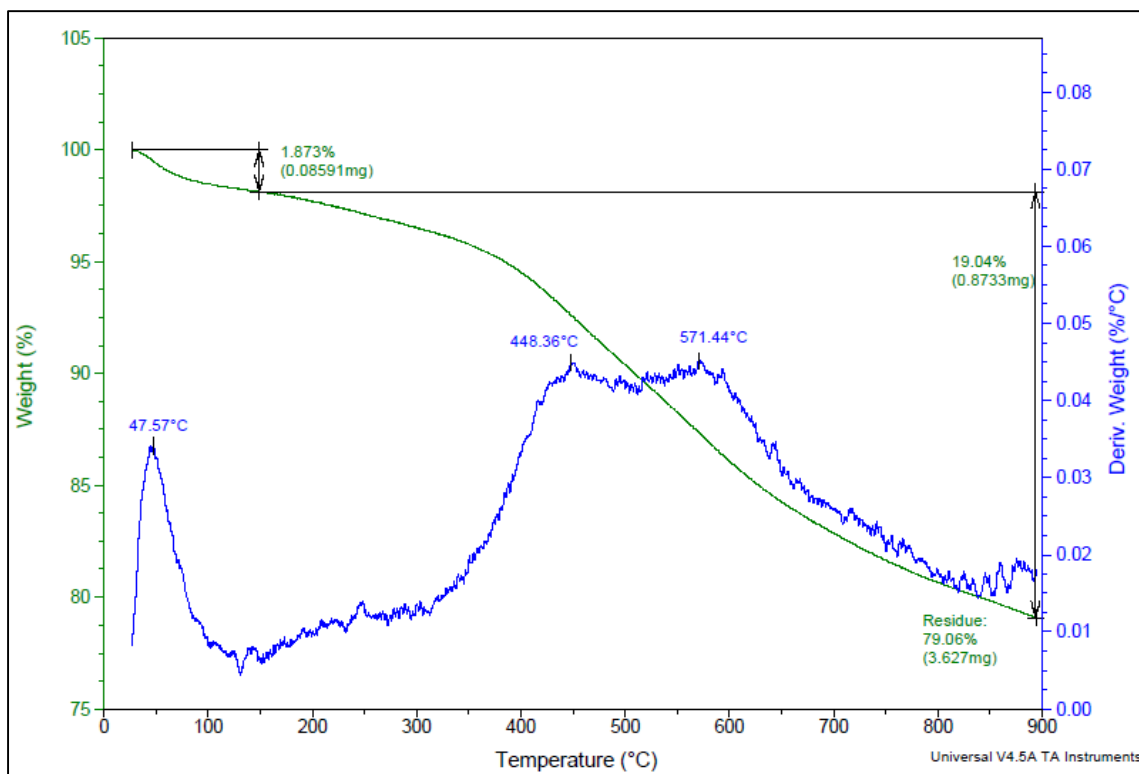
<b>Ensaio</b>	<b>Densidade (g/mL)</b>
1	0,102
2	0,102
3	0,103
4	0,103
5	0,105
<b>Média</b>	<b>0,103</b>

Fonte: Autor (2018)

Já o pH do carvão, foi obtido a temperatura ambiente, tendo um valor de 7,8. Este pH se encontra próximo ao neutro, apesar de ser ligeiramente alcalino. O estudo do pH é muito importante em sistemas de adsorção. De acordo com Marin et al., (2015), os carvões, em geral, desenvolvem cargas na interface sólido-líquido devido à dissociação ou adsorção de íons da solução. A caracterização dessas cargas é importante no que se refere às aplicações dos materiais como adsorventes, existindo uma faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas do adsorvente são nulas (Ponto de Carga Zero do adsorvente).

### 6.3.2.3 Análise Termogravimétrica (ATG ou TGA) do carvão

A Figura 31, mostra a análise termogravimétrica do carvão do sabugo de milho produzido à temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de reação de 30 min.

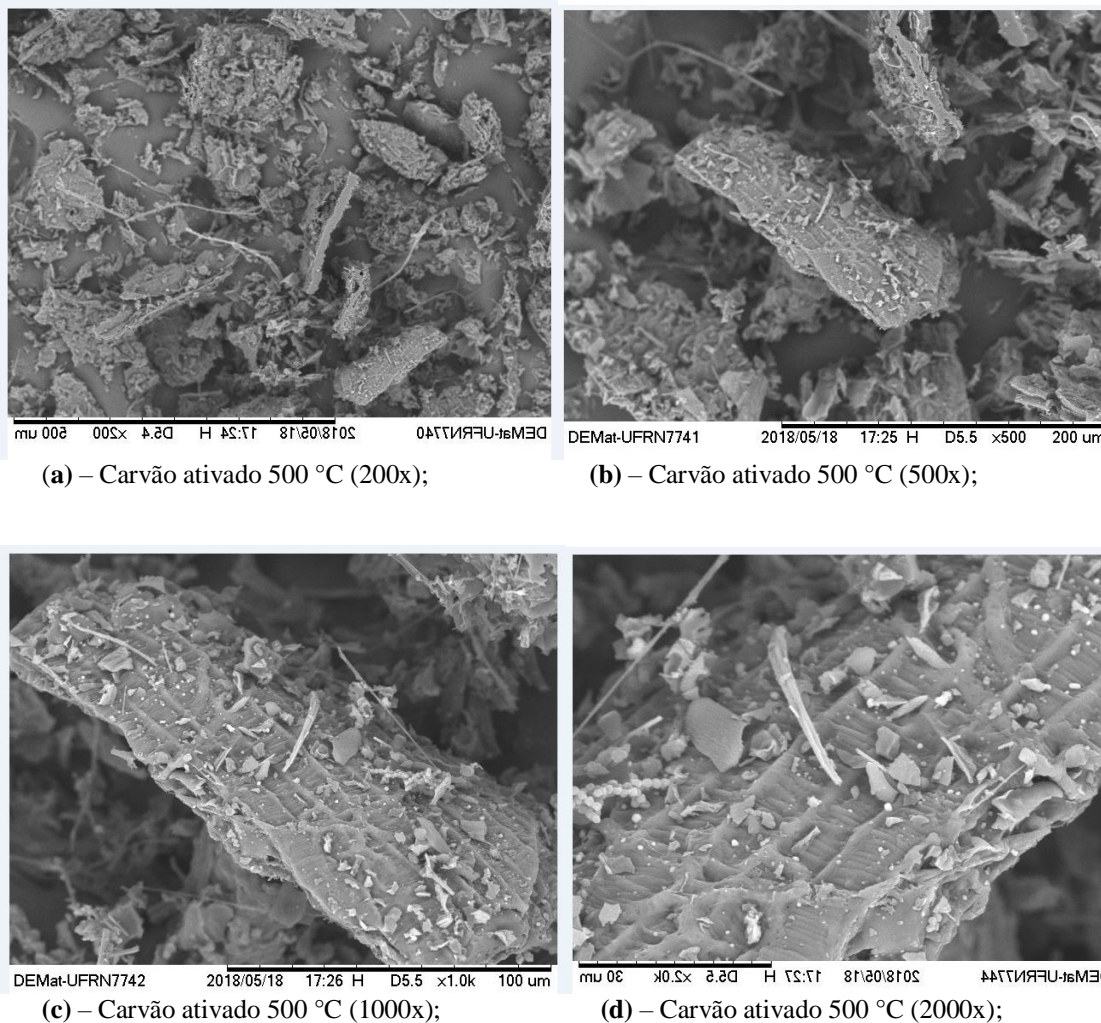


**Figura 31** - Curva TGA do carvão ativado do sabugo do milho  
 Fonte: Autor (2018)

O primeiro evento de perda de massa significativa pode ser observada com pico em 47 °C, perda essa que é referente à iniciação da perda de umidade do carvão, que se prolonga até aproximadamente 200 °C, comprovando assim, o percentual de umidade no carvão encontrado foi de 3,4% que foi determinado pela análise gravimétrica clássica, estando bem próximo da perda de massa de aproximadamente 2,8% determinado pela análise termogravimétrica instrumental. A segunda perda que se nota na Figura 34, está entre 440 e 575 °C, relacionada com a decomposição da lignina restante na estrutura do carvão. Segundo Cipriano (2015), a lignina é um complexo molecular constituído predominantemente por anéis aromáticos, de estrutura tridimensional, ramificada e amorfa e a sua determinação é fundamental, visto que a presença de lignina aumenta o rendimento da produção de carvão, além de aumentar seu poder calorífico, isso porque a lignina tem maior resistência à degradação térmica, consequência das ligações entre carbonos constituintes das unidades de fenil-propano presentes em sua estrutura.

### 6.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado

A Figura 32 apresenta as imagens com magnificações de 200x a 2000x, detalhadas em (a), (b), (c), e (d) da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado do sabugo de milho pelo processo de pirólise a 500 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de reação de 30 minutos.



**Figura 32** - Magnificações do Carvão ativado 500 °C  
Fonte: Autor (2018)

Nota-se que apresenta uma estrutura com distribuições e formas irregulares com diversos tamanhos, formatos e contornos irregulares. Na Figura 32, detalhe (c) e (d), nota-se um tamanho de maior proporção com uma distribuição longitudinal mais regular, mostrando-se suas nervuras cristalinas e identificando melhor sua porosidade deste na magnificação de 1000x no detalhe (c) e 2000x no detalhe (d), deste carvão ativado observado. Pode-se concluir que este subproduto gerado através da degradação termoquímica do sabugo de milho se

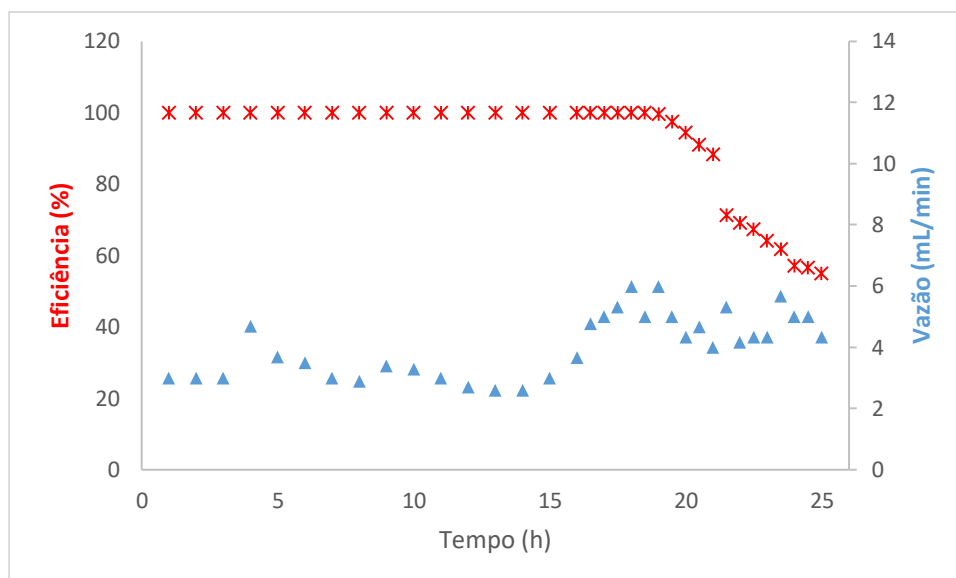
apresenta com bastantes cavidades porosas em sua superfície, corroborando assim, para o uso do mesmo na produção de filtros de adsorção e purificação da água de abastecimento.

#### **6.4 Testes de Adsorção**

Foram empregados dois sistemas de adsorção, sendo eles: (a) teste de adsorção de corante azul de metileno e (b) teste de descloração de água de abastecimento. Em ambos os ensaios, utilizou-se no filtro uma quantidade de 6 gramas de carvão ativado de sabugo de milho, obtido nas condições de 500 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de reação de 30 minutos.

##### **6.4.1 Teste de adsorção de corante azul de metileno em coluna de carvão ativado**

Índice de Azul de Metileno diz respeito à capacidade que o carvão tem de adsorver partículas ou moléculas que tenham dimensões similares à do azul de metileno, referindo-se também, a área superficial dos poros superiores a 1,5 nm (VALCARENGHI e RIBEIRO, 2013). Observa-se então, que a determinação do índice de azul de metileno é uma avaliação de extrema importância neste processo de caracterização, visto que avalia a eficiência de adsorção do carvão produzido a partir do sabugo de milho e informa a respeito da mesoporosidade do material adsorvente. A Figura 33, mostra os dados experimentais obtidos durante os testes de adsorção de azul de metileno em coluna de filtração utilizando carvão obtido a partir da degradação térmica de sabugo de milho. O carvão aqui empregado foi produzido nas seguintes condições: (a) temperatura = 500 °C, (b) taxa de aquecimento = 20 °C/min e (c) tempo de pirólise = 30 min.



**Figura 33** - Eficiência de remoção do azul de metileno em filtro de carvão obtido do sabugo do milho.  
Fonte: Autor (2019)

O sistema de adsorção do corante azul de metileno permaneceu em operação durante 24 horas, sendo medida a vazão média e a concentração do efluente filtrado a cada 1 hora nas primeiras 12 horas de experimento e nas 12 horas posteriores a medição foi efetuada a cada 30 minutos. A Figura 33 mostra a eficiência de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de operação e da vazão do sistema.

O filtro apresentou uma remoção máxima nos primeiros 4 litros da solução do corante em estudo, operando à uma vazão média de 3,4 mL/min. Observa-se também um decaimento da eficiência de remoção devido a saturação do carvão. A menor eficiência observada foi de 55% com o tempo de operação de 25 h.

#### 6.4.2 Teste de descloração em água de abastecimento

O cloro é uma substância química bastante relacionado à qualidade de água de abastecimento. Os compostos clorados sempre foram utilizados na desinfecção da água, tornando-a potável e utilizável para consumo humano. A Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), estabelece-se os valores mínimos e máximos de cloro residual na água para abastecimento como sendo 0,2 e 2mg/L, respectivamente, em toda extensão do sistema de distribuição. O uso deste composto é bastante comum na desinfecção da água, pelo seu carácter econômico e eficiente na remoção de microrganismos

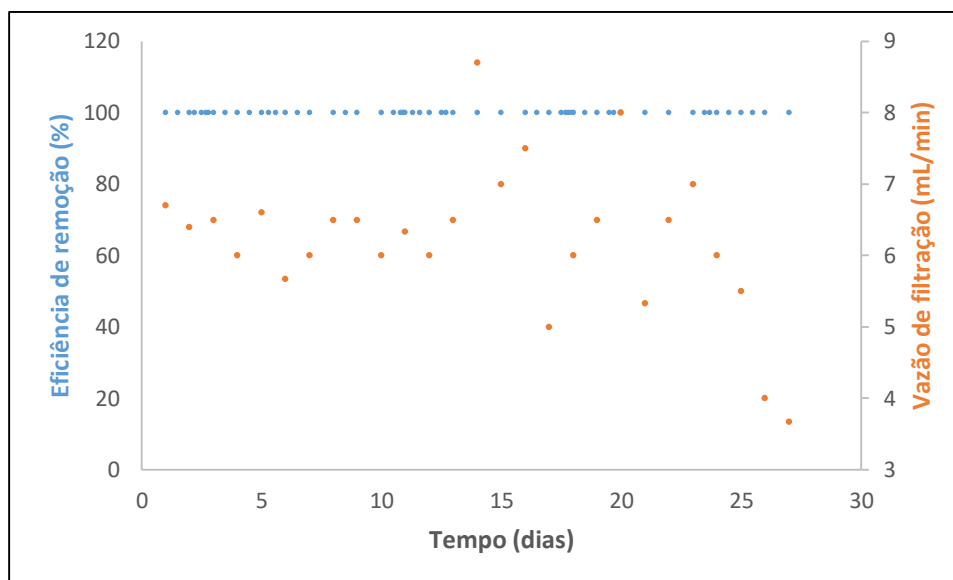
mesmo os mais resistentes, como relacionados à febre tifoide e a cólera, tornando-o cada vez mais comum em tratamento de água de abastecimento urbano.

Apesar de ser bastante utilizado nos sistemas de tratamento de água em todo país, esse desinfetante pode ser danoso a alguns processos industriais, ou mesmo indesejável para o consumo humano em níveis superiores a 2,0 mg/L. Em contato com matéria orgânica traz ressecamento e irritação das vias respiratórias, forçando um edema pulmonar que pode levar à morte. O uso deste composto clorado é visto pela Organização Mundial de Saúde como um importante item no tratamento de água, desde que usados em volumes seguros, quando esses volumes são ultrapassados, eleva o risco de intoxicação, além de alterar significativamente o sabor, cor e odor da água, que é um ponto bastante negativo para as indústrias alimentícias que empregam a água na formulação de ingredientes, fórmulas e em seus processos industriais, tendo como exemplo as indústrias de alimentos, bebidas e farmacêuticas.

Diante deste cenário atual, surge o filtro contendo carvão ativado, um excelente material para adsorção de contaminantes aquosos, no entanto, o uso deste ainda é limitado devido ao seu alto custo no mercado, principalmente devido às elevadas temperaturas empregadas no processo de obtenção, que em médias são superiores à 700 °C, e sua produção em escala comercial, a matéria prima geralmente empregada são as madeiras do pinus e do eucalipto e o endocarpo do coco-da-baía, tirando a principal utilização das madeiras das árvores que é na produção de papel e celulose.

A eficiência de remoção do cloro residual foi de 100 %, tratando um volume de 2250 L de água de abastecimento bruta com cloro ajustado a 2mg/L em todo o período de monitoramento do sistema como demonstrado na Figura 34.

A partir desta análise foi demonstrado a eficiência do carvão ativado da biomassa do sabugo de milho, comprovando a eficiência na adsorção do cloro residual da água, tratando um volume considerável de água de abastecimento clorada no limite máximo permissível (2 mg/L) estabelecido pelo Ministério da Saúde para água de abastecimento público, tornando-a isenta de aditivo clorado, comprovando também a resistência e validade do carvão ativado do sabugo de milho na adsorção, com a eficiência de 100% de remoção do cloro ativo em 26 dias de tempo de operação, sem a saturação do mesmo.



**Figura 34-** Eficiência de remoção de cloro em água de abastecimento.  
 Fonte: Autor (2019)

O uso de sabugo de milho para a produção de carvão ativado propicia uma maior geração de renda aos agricultores, pois agrega maior valor a estes subprodutos, dando-lhes novas formas de reaproveitamento. Por outro lado, os produtores de carvão ativado, independentemente da escala de produção a que se dedicam, têm sentido os impactos no custo operacional devido às crescentes exigências de se utilizar a mão de obra e adquirir matéria-prima de forma legalizada, atendendo, ao mesmo tempo, aos apelos de uma produção mais limpa com baixos índices de poluição. A busca por alternativas que atendam a todos estes desígnios de forma econômica, leva à necessidade de processos mais eficientes.

De acordo com (TORRE *et al.*, 2008; TSAI, 2000), para cada tonelada de milho processado são gerados, aproximadamente, 180 kg de sabugo de milho. Admitindo uma estimativa de produção de 665 mil toneladas de milho processado no Tocantins na safra de 2017 (CONAB, 2017), e observando o rendimento médio aproximado da produção de carvão ativado (Tabela 11) de 33 % a partir da pirólise em reator de leito fixo, podemos estimar uma produção de carvão ativado de até 39500 toneladas a partir do sabugo de milho.

Segundo o Market Research Report (2018), o mercado global de carvão ativado foi avaliado em estações de tratamento de água devido a subsídios governamentais. O carvão ativado é usado em várias indústrias para purificação de ar, remediação de águas subterrâneas, limpeza de derramamentos mais de US \$ 3,0 bilhões em 2015, e isso está associado com a crescente conscientização para o consumo de água limpa, juntamente com o aumento do número de e filtração de água potável.

#### 6.4.3 Aplicação do carvão ativado em processos de tratamento para fins industriais

A Estação de Tratamento de Água (ETA 006), pertencente a empresa BRK Ambiental, localizada na cidade de Palmas (Tocantins) emprega carvão ativado durante o tratamento de água nos meses mais secos de julho a outubro a remoção de cianobactérias. Isso se faz necessário uma vez que nessa época do ano a captação de água ocorre numa região lântica localizada na foz do ribeirão Taquaruçu junto ao Lago de Palmas. Segundo dados fornecidos pela Empresa BRK Ambiental, no ano de 2018, foram empregados 3025, 1300, 1550 e 4700 kg de carvão ativado no tratamento de Água da ETA 006 nos meses de julho, agosto, setembro e outubro, respectivamente, com um custo do produto químico de R\$ 3,89/kg. A ocorrência de florações de cianobactérias, em mananciais utilizados para abastecimento público, é cada vez mais frequente. Ambientes aquáticos lânticos continentais de clima tropical, onde as temperaturas são elevadas, parecem estimular o desenvolvimento desses microrganismos, prejudicando a qualidade da água, inclusive com a presença de cianotoxinas.

A cervejaria Jalapa, indústria de origem tocantinense, situada em Palmas no distrito de Taquaralto, produz, atualmente, apenas chopp puro malte a partir de dois tipos de cevada maltada, uma de origem nacional e outra alemã. Para equilibrar a receita, é adicionado lúpulos nobres importados da Alemanha e República Tcheca, sua produção é estimada em 20 a 40 mil litros de chopp por mês, sendo distribuído para todo o estado do Tocantins, Goiás, Pará e Maranhão. A Figura 35, mostra o processo de produção.

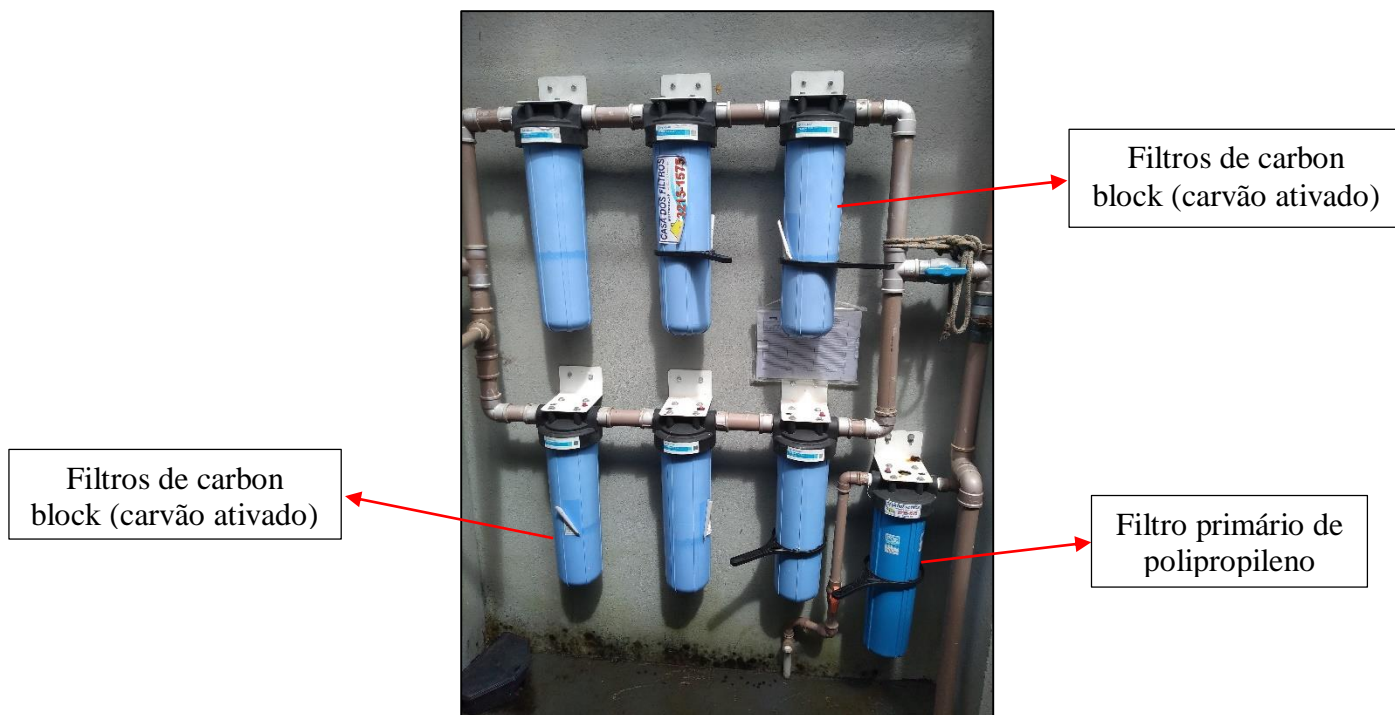




**Figura 35** - Tanque de armazenamento e processamento da cerveja.  
Fonte: Autor (2019)

Em seu processo produtivo, a indústria é alimentada com água de abastecimento fornecida pela BRK Ambiental. A água recebida para utilização no processo de produção do chopp é rica em aditivos químicos, tendo um maior destaque o cloro residual, que interfere na produção cervejeira. No processo empregado, necessita-se de uma água livre de contaminantes que interfiram no gosto, odor e cor do produto final. Buscando se adequar nos parâmetros citados, a indústria emprega um sistema de filtros contendo carvão ativado para purificação da água, removendo assim, componentes químicos indesejáveis ao processo produtivo. O sistema de filtros da indústria Jalapa é composto por um filtro primário de polipropileno, que realiza a primeira filtragem e em seguida e passado por 6 filtros de carbon block (carvão ativado) para uma filtragem mais rigorosa, como mostra na Figura 36.

O sistema utilizado pela indústria cervejeira para a remoção de cloro e outros compostos químicos presentes na água de abastecimento, e composto por filtros da marca Big Blue 20 polegadas, com diâmetro de 18cm, altura de 50 cm, capacidade de vazão de até 6.000 L/hora cada, e com preço estimado em R\$ 250,00 – 380,00 reais a unidade, sendo ainda que, cada filtro tem validade de 6 meses, tornando assim necessário, a troca semestral do mesmo. O custo operacional com aquisição de filtros de carvão ativado pela referida indústria é de aproximadamente 4.410,00 R\$/ano.



**Figura 36** – Sistema de Filtragem da água de abastecimento empregada no processo de produção.  
Fonte: Autor (2019)

A TOBASA BIOINDUSTRIAL DE BABAÇU S/A, é uma empresa pioneira no desenvolvimento de tecnologias e processos para o extrativismo florestal e o aproveitamento integral do coco de babaçu, a qual gera “economia circular” e “soluções sustentáveis” para diversos setores da indústria. A Companhia está localizada na cidade de Tocantinópolis (Tocantins) e contempla em seu parque industrial – com 175.000 m<sup>2</sup> de área total – a maior fábrica de carvão ativado de coco da América Latina. A TOBASA – com tecnologia própria desenvolvida pela empresa – fabrica o carvão ativado a partir do endocarpo do coco de babaçu, que é considerado uma matéria-prima nobre por ser naturalmente de elevada dureza, o que possibilita tecnicamente a obtenção de elevados índices de ativação. Dessa forma, esse carvão ativado ecológico, com grande área superficial de adsorção (700 a 1.200 m<sup>2</sup>/g), é constituído essencialmente de microporos e mesoporos, mantendo – após o processo de ativação – uma elevada dureza e um excelente índice de resistência à abrasão. Isso o torna especialmente apto e atrativo para ser utilizado, dentre outras inúmeras aplicações, em meios dinâmicos de tratamento de água nos filtros descloradores industriais e – especialmente – em filtros e purificadores residenciais. A empresa atualmente produz cerca de 300 toneladas/mês de carvão ativado, contando com clientes nas áreas de tratamento de água, indústria farmacêutica, indústria alimentícia e de extração de ouro. A TOBASA é a empresa líder no Brasil em produção e fornecimento de carvão ativado do endocarpo do coco de babaçu, com principais

clientes no ramo de purificadores de água como: Lorenzetti, 3M, Latina, Eversoft, Brasfilter. A empresa fornece carvão ativado também para Indústrias de Bebidas e Refrigerantes como à IBI (River), Tomaz de Aquino (São João da Barra), para hospitais (processo de hemodiálise) e para clientes que trabalham na extração de ouro, substituindo o mercúrio por carvão ativado. A produção atualmente de carvão ativado produzido pela Indústria Tobasa, chega à 300 toneladas/mês, com o preço estimado variando de 5,00 – 12,00 R\$/kg de acordo à granulometria do mesmo. Atualmente a indústria vem exportando o carvão do coco de babaçu para Argentina e iniciando as exportações para o México e para os EUA.

Hoje o Brasil encontra-se, em grande déficit de matéria-prima para a produção de carvão ativado. Embora este insumo venha desempenhando um papel muito importante, ele possui uma produção inferior à sua crescente demanda (Werlang *et al.*, 2013). Surge neste contexto o uso alternativo de carvão ativado obtido da pirólise de sabugo de milho substituindo assim as biomassas tradicionais empregadas na produção de material adsorvente.

## **7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

As conclusões obtidas após essa investigação experimental são relacionadas com as diversas etapas desenvolvidas durante esse trabalho (características Químicas da Biomassa, planejamento experimental, características dos produtos da pirólise, ensaios de descloração de água de abastecimento):

### **7.1 Características Químicas da Biomassa**

O conteúdo de carbono (44 %) e o teor de lignina (28 %), apontam para a utilização da biomassa residual estudada nessa pesquisa para a produção de bio-óleo e carvão ativado via rota térmica.

### **7.2 Planejamento Experimental**

A temperatura teve efeito negativo para a produção de carvão ativado. Observa-se que temperaturas elevadas promovem uma maior degradação térmica da biomassa causando a redução do conteúdo do carvão no reator de leito fixo estudado nessa pesquisa.

A taxa de aquecimento não teve efeito significativo na produção de carvão ativado, indicando que, o reator de leito fixo estudado pode ser operado no maior nível adotado para essa variável no intervalo aqui estudado, propiciando assim um menor tempo de aquecimento do sistema e por consequência um menor gasto energético do processo.

### **7.3 Características dos Produtos da Pirólise**

Os hidrocarbonetos alifáticos estão presentes em maior proporção no bio-óleo na presente pesquisa (49 %) seguido dos compostos aromáticos oxigenados com 31 %, além da ausência de compostos sulfurados, nitrogenados e de hidrocarbonetos poliaromáticos, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível ou ainda usado como insumo na indústria química.

As características químicas do bio-óleo estão relacionadas com as características iniciais do sabugo de milho *in natura*. Alguns dos grupos funcionais constituintes na biomassa estão presentes na forma de outros compostos no líquido pirolítico. A lignina presente no sabugo de milho contribuiu para a formação de compostos fenólicos no bio-óleo.

O carvão ativado obtido apresentou estruturas com formas irregulares com diversos tamanhos, formatos e contornos irregulares e porosos. Foram observadas no material algumas cavidades porosas em sua superfície, o que indica a sua utilização em sistemas de adsorção de espécies químicas.

### **7.4 Ensaio de Descloração de Água de Abastecimento**

O carvão ativado obtido da pirólise do sabugo do milho foi muito eficiente no processo de descloração da água de abastecimento. A eficiência na remoção de cloro em sistema de filtração com o carvão dessa pesquisa foi de 100 % ao longo do período monitorado (26 dias ininterruptos de operação). Os resultados obtidos corroboram de forma positiva, indicando o potencial da utilização do carvão ativado do sabugo de milho, para produção de filtros de carvão ativado em indústrias de bebidas e alimentos. Podendo afirmar a viabilidade técnica do uso do mesmo, substituindo assim as matérias primas tradicionais empregadas na produção de material adsorvente.

## 7.5 Recomendações para Trabalhos Futuros

- Melhorar e aperfeiçoar o sistema de condensação dos vapores pirólíticos, afim de controlar a vazão e reduzir as perdas de líquidos no sistema e conseqüentemente recuperar em sua totalidade o bio-óleo produzido, contribuindo para o aumento do rendimento da fração sólida (carvão ativado).

- Fazer um estudo aprofundado da influência de outros reatores e parâmetros operacionais no processo pirolítico, para verificar características e qualidade do carvão ativado.

- Avaliar dentre o processo termoquímico a ativação física e química do carvão ativado do sabugo de milho, para verificar a diferença e eficiência de ambos.

- Realizar a caracterização do carvão após o processo de ativação, fazer as considerações nas mudanças ocorridas e o estudo na relação de quantidade e distribuição de poros após ativação.

- Avaliar parâmetros de operação de adsorção com o carvão de estudo com o carvão comercial, comparando sua eficiência, qualidade de remoção e resistência do carvão até sua saturação.

- Fazer avaliações de custo operacional do processo considerando todos os produtos obtidos durante a pirólise do sabugo de milho. Visto que o carvão ativado é de grande procura comercial, é necessário realizar estudos para sua viabilidade econômica para produzir o mesmo em escala comercial.

## REFERÊNCIAS

AGRIZZI, T. (2017). **Pirólise da casca de coco: Estudo da cinética de devolatização e identificação dos produtos**. 101p. Dissertação de Mestrado, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.

ALEXANDER, R. J. Corn dry milling: process, products, and applications. (1987). In: CASTRO, M. V. L.; MENDONÇA, A. L.; SANTOS, G. G.; FROES, L. O.; FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. (2011), **Fração gérmen com pericarpo de milho na alimentação humana: qualidade nutricional e aplicação tecnológica**. *Pesq. Agropec. Trop.*, Goiânia, v. 41, n. 2, p. 213-219, abr./jun. 2011.

ALVES, D. A. H.; Barcellos, K. M.; Abud, A. K. S. (2016). Caracterização de briquetes obtidos a partir de resíduos do beneficiamento da mandioca e do milho. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.18, n.1, p.41-48, 2016

ARANTES, D.C. (2014). **Bagaço de cana de açúcar: análise térmica e energética de biomassa**. 99p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).

ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humidity**, (1985).

ASTM D 5373-16, **Standard Test Methods for Determination of Carbon**. (2016)

AVELAR, K. P. B. **Estudo da Influência da Temperatura na Degradação Termoquímica da Biomassa de Avelós**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

BAVERESCO, A. (2017) **Caracterização E Utilização Do Sabugo De Milho Carbonizado Como Adsorvente Na Purificação Do Óleo Residual De Fritura**. p.16-17. Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.

BISWAS, B. et al., (2017) Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, 237, p. 57–63, 2017.

BRASIL (2011). **Balanco energético nacional**. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética.

CERANIC, M. et al., (2016) Experimental investigation of corn cob pyrolysis, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, 6ª Edição, 2016.

CHEN, G.; LIU, C.; MA, W.; ZHANG, X.; LI, Y.; YAN, B.; ZHOU, W. Co-pyrolysis of corncob and waste cooking oil in a fixed bed. **Bioresource Technology**, 166, p. 500–507, 2014.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento (14/03/2017). **Destaque da safra de Milho no Tocantins**. Disponível em Agricultura e Pecuária: <<http://www.seagro.to.gov.br>> Acesso em: 19 dez. 2017.

CORTEZ, L. A. B. et al., (2009). Processing of coconut shell and fiber for adding value. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**. Campinas, v.3 n.1, p.021-030, 2009.

CRUZ, J. C. et al., **Produção de milho na agricultura familiar**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, p.45, 2011.

DANISH, A. C et al., Characterization of South Asian agricultural residues for potential utilization in future energy mix. The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015. Elsevier, **Energy Procedia**, 75 (2015) 2974 – 2980.

DANTAS, V. F. S. (2013) **Potencial energético dos resíduos da cultura do milho (*Zea mays L.*) e do epicarpo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)**. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL – n°/ 2013, Departamento de engenharia florestal, Universidade de Brasília, Brasília DF, 40p.

DEMIRAL, I.; ERYAZICI, A.; SENSOZ, S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays L.*). **Biomass & Bioenergy**, 36, p.43-49, 2011.

DEMIRBAS, A. (2004) Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p.219-230, 2004. Elsevier BV.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.

DIONIZIO, A. F. (2017). **Aproveitamento energético de resíduos agroindustriais no Distrito Federal**. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM – 289/2017, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 97p.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; PIS, P. P. (2006). Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 77, p. 127-132, 2006.

DOSHI, V. A.; VUTHALURU, H. B.; BASTOW, T. (2003). Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, 86, p. 855-897, 2003.

ERTAS, M. et al. Enzymatic hydrolysis of autohydrolyzed wheat straw followed by refining to produce fermentable sugars. **Bioresource technology**, v. 152, p. 259-266, Jun. 2014.

FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação). **The State of the World Fisheries and Aquaculture 2014: Opportunities and Challenges** (State of World Fisheries and Aquaculture. Rome, 2014.

FIGUEIREDO, A. L. (2011). **Pirólise termoquímica de pós de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FERREIRA, A. B. H. **Novo Dicionário da Língua Portuguesa**. Segunda edição. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986. p.1134.

FONTES, I., AZUARA, M., GEA, G., MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 85, p.184–191, 2009.

FONTES, I., KUOPPALA, E., OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, 23, p.4121–4128, 2009.

GONÇALVES F. A. et al. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel**, v. 131, p. 66–76. Sept. 2014;

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T. (2014). Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir dos resíduos da indústria cervejeira. **10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. p. 1-8. Guarujá, São Paulo, 2014.

GUEDES, G. N.; SOUZA, A. S.; ALVES, L. S. Eficiência agronômica de inoculantes em feijão-caupi no município de Pombal – PB. **Revista Verde**, v. 5, n. 4, p. 82-96,2010.



HORST, Diogo José. **Avaliação Da Produção Energética A Partir De Ligninas Contidas Em Biomassas**. 2013. 106 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2013.

IBGE (2013). **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura– 2000 a 2011**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Rio de Janeiro, 2013.

JIS K 1474 (2007). **Test Methods For Activated Carbon**. Japanese Standards Association, 2007.

LIMA, H. H. C. et al., (2012) **Tratamento físico químico da vinhaça com uso de carvão ativado do bagaço da cana de açúcar**. In: Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

MACEDO, J. A. B. **O processo de desinfecção pelo uso de derivados clorados em função do pH** (2003). In: Anais do XLIV Congresso Brasileiro de Química. Fortaleza; 2004.

MACÊDO, R. O., **Avaliação de Resíduos Agro-Industriais (Sabugo do Milho) no Tratamento da Água Produzida**. 2013. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes – UNIT, Aracajú, SE, 2013.

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; CARNEIRO, N. P.; PAIVA, E. **Fisiologia do Milho** (2003). In: Circular Técnica, Embrapa: Milho e Sorgo. v.22, Ed.1, Sete Lagoas, MG, 2002.

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

MEIRA, A. M. (2010). **Gestão de Resíduos da Arborização Urbana**. 178p. Tese de Doutorado – Ciências em Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, São Paulo, 2010.

MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, Morsyleide de Freitas; MARCONCINI, José Manoel. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. Campina Grande, Pb: Embrapa Algodão, 54 p., 2010.

MULLEN, C. A. et al., (2010) Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis, **Biomass & Bioenergy**. 34, p. 67-79, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. (2007). **Como fazer experimentos**. Campinas, Ed. UNICAMP, 480p., 2007.

PADILLA, E. R. D. (2018) **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: caracterização físico – química e produção de carvão para energia**. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, 2018.

PAES, M.C.D. Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho. **Circular Técnica**, 75-EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2006.

PAZ, E. C. S. (2017) **Padronização das Condições de Degradação Termogravimétrica da Fibra de Coco em Reato de Leito Fixo na Produção de Carvão**. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP, Ribeirão Preto, 2017.

PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F., VIEIRA, G. E. G., BEZERRA, M. B. D., Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 108-115, 2014.

PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G., SOUSA, J. F., PICKLER, A. C., LEAL, E. R. M., MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, 11, p.147-157, dez. 2010.

PEDROZA, M. M.; GOMES, M. C. F. de A.; PAZ, E. C. da S.; PEDROSA, A. L.; VIEIRA, G. E. G.; SOARES, J. E. M., Aproveitamento Energético de Resíduos Sólidos Urbanos em Processo de Pirólise, **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, 2017.

PEREIRA, T. V.; SEYE, O. (2014) Caracterização física térmica de biomassa local. 5º ENCONTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2014. **8º ENEPE UFDG, 5º EPEX UEMS**. Dourados, Mato Grosso do Sul, 2014. p. 1 - 9.

PETRICOSKI, S. M. (2017). **Briquetes produzidos com mistura de podas urbanas, glicerina e resíduos de processamento de mandioca**. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Cascavel, 2017.

PRETO, E. V.; MORTOZA, G. L. **Geração de Energia Elétrica Utilizando Biomassa**. 2010. Monografia (TCC de Engenharia Elétrica). Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia. 2010.

PROTÁSIO, T.P.; TRUGILHO, P.F.; NEVES, T.A.; VIEIRA, C.M.M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, SP, v.40, n.95, p.317-326, 2012.

RAMOS e PAULA, L. E. et al., (2011) Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **CERNE**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, Junho, 2011.

RAMOS, G.D.M. et al., (2007) Qualidade da água utilizada em indústria de alimentos localizados no Estado do Rio de Janeiro. **Rev. Univ. Rural** 2007, 27: 33-9. 2007.

RAVIKUMAR, C. et al., (2017) Microwave assisted fast pyrolysis of corn cob, corn stover, saw dust and rice straw: Experimental investigation on bio-oil yield and high heating values, **Sustainable Materials and Technologies**, 11, p. 19-27, 2017.

ROCHA, M. S. R. S. et al., (2017). Pré-tratamento hidrotérmico de resíduos do milho visando à produção de etanol de segunda geração. **Scientia Plena**. 13, 2017.

ROCHA, P. D.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Produção de adsorvente a partir de sabugo de milho para remoção de fenol em escalas laboratorial e industrial (UM ESPAÇO)", p. 8851-8858 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**, Blucher Chemical Engineering Proceedings, São Paulo, v.1, n.2, 2015.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. (2009). **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas (SP), Ed. Cárita, 358p., 2009.

ROLOFF, T.A. Efeitos da não aplicação do controle de qualidade da água nas indústrias alimentícias (2006). SaBios: **Revista Saúde e Biologia**, v. 1. 2006.

SALES, P. F. de; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 4, p.3-4, jan. 2015.

SANTOS, M. S. R. (2014). **Estudo de pré - tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G**. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas - UFAL, Maceió, 2014.

SANTOS, M.S.R. et al., (2015). Avaliação do pré-tratamento ácido do sabugo de milho visando a produção de etanol 2G. **COBEQ (2014)**. Florianópolis (SC), 2014.

SCHMIDT, Cristiane Grings. **Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção de cloro de água potável**. 2011. 175p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2011.

SHEN, L.; ZHANG, D. (2003). An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed. **Fuel**, 82, p. 465-476, 2003.

SIEBENEICHLER, E. A.; COSTA, L. M. da; FIGUEREDO, N. A.; TRONTO, J.; ROCHA, P. A., (2017). Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de *Eucalyptus cloeziana*. **Brazilian Journal of Wood Science**. p. 82-94, 8, 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; FRANCIS, X.; DAVID, J. (2007). **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Editora LTC, 7th edition, 490p., 2007.

SOARES, V. C. et al., (2014) Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Rev. Árvore**. vol. 38, n.3, p.543-549, 2014.

SZCZERBOWSKI, D. et al. Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. **Carbohydrate polymers**, v. 114, p. 95-101. Dec. 2014.

TANG, S.; CHEN, Y.; XIE, R.; Jiang, W. Preparation of activated carbon from corn cob and its adsorption behavior on Cr(VI) removal. **Water Sci Technol**, 73, p.2654-2661, 2016.

TEIXEIRA, C. M. et al. Caracterização Química de Resíduos de Eucalyptus sp. de Floresta de Curta Rotação para a Produção de Bioenergia. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5. p. 1693-1701, Set. 2016.

TERRA, Tatiana de Freitas. **Variabilidade genética em populações de teosinto (*Zea mays* subsp. *mexicana*), visando a contribuição para o melhoramento genético do milho (*Zea mays* subsp. *mays*)**. 2009. 175p. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2009.

TORRE, P. et al. Release of ferulic acid from corn cobs by alkaline hydrolysis. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 3, p. 500–506, 2008.

TSAI, W. T. et al. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium 141 salts and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 2, p. 203– 208, 2001.

University Of Utah: **HEALTH SCIENCES**. (The Evolution of Corn), Disponível em: <<http://learn.genetics.utah.edu/content/selection/corn/>>. Acessado em: 22 de dez. de 2017.

USDA (2017) - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (11 abr. 2017). **Produção Global, safra de milho**. Disponível em Revista Globo Rural: <<http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Milho/noticia/2017/04/usda-revisa-para-cima-producao-global-de-milho.html>> Acesso em: 23 de dez. de 2017.

USDA (2018) - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (mar/2018). **Safra Mundial de Milho 2017/18 – 11º Levantamento do USDA**. Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho/2/attachment/file-20180309150127-boletimmilhomarco2018/>> Acesso em: 03 de jun. de 2018.

VALCARENGHI, G.; RIBEIRO, L. F. P. (2013). **Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de MDF e madeirite e carvão ativado granular**. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Produção Civil) – Departamento Acadêmico de Construção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

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

VIEIRA, Ana C., (2012) **Caracterização da Biomassa Proveniente de Resíduos Agrícolas para Geração de Energia**. Dissertação de Mestrado em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Cascavel, 2012.

WERLANG, E. B. et al., (2013). Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013.

YANIK J. et al., (2007) Fast pyrolysis of agricultural wastes: characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology**, 88, p. 942–947, 2007.

ZAMBRZYCKI, G. C.; VALE, A. T.; DANTAS, V. F. S. Potencial Energético Dos Resíduos Da Cultura Do Milho (*Zea mays*). **Evidência**, Joaçaba v. 13 n. 2, p. 153-164, jul./dez. 2013.