



**PIRÓLISE LENTA DE CAPIM-ELEFANTE (PENNISETUM PURPUREUM SCHUM):
VALORIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO E DO POTENCIAL ADSORTIVO DO BIOCHAR
ATIVADO.**

FRANCIELE M. R. DIAS^{1*}, ADRYELLE S. G. SILVA¹, ANDERSON CARLOS MARAFON¹,
JOÃO I. SOLETTI¹, SANDRA H. V. DE CARVALHO¹, MOZART D. BISPO¹.

¹Universidade Federal de Alagoas, Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia
*e-mail: franciele.dias@ctec.ufal.br

RESUMO – O capim elefante é uma das culturas que mais produzem biomassa e que pode gerar produtos, como biocombustíveis, etanol lignocelulósico, adsorventes, entre outros. Como forma de investigação, o capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) foi analisado pelo processo de pirólise, produzindo bio-óleo e biochar. A influência de parâmetros como umidade, temperatura, análise elementar (CHN) e química (GC/MS) são discutidas objetivando o uso na indústria química. O *biochar* ativado termoquimicamente com K_2CO_3 foi avaliado para a remoção do hormônio 17β -estradiol em solução. A caracterização do adsorvente foi realizada através da Microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) e Isoterma de Adsorção/Dessorção N₂ (BET). O resultado para análise da área superficial mostrou perfil de isoterma (tipo I) característica de materiais microporosos, com uma área superficial específica de 223,044 m²/g. A escolha do hormônio como contaminante foi motivada pela crescente presença desses compostos em mananciais de abastecimento e causa de danos à saúde humana e vida marinha.

INTRODUÇÃO

Na busca por fontes alternativas para produção de energia que possam substituir o uso de combustíveis fósseis, o uso da biomassa vem ganhando importância no desenvolvimento desta matriz energética sustentável. Essa preocupação com o desenvolvimento sustentável vem sendo implantada após o Acordo de Paris de 2015 (COP-21) estabelecer metas para um desenvolvimento ecológico, econômico e social sustentável (Marafon *et al*, 2014; Silva *et al*, 2020).

No Brasil, inúmeros resíduos são utilizados como fonte de energia para a indústria química. Geralmente são utilizados resíduos de processos agrícolas, abundantes e de baixo custo, como por exemplo, bagaço da

cana-de-açúcar, casca de arroz, cavaco de madeira e capim-elefante (Bispo, 2018).

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum), conhecido em outros países como Elephant grass ou Napier Grass, é uma das espécies com maior potencial, pois pode efetivamente fixar dióxido de carbono na atmosfera e tem grande potencial como cultura energética, produtividade alta, resistência a doenças, de fácil adaptação e estende-se em diferentes tipos de solo. Eles são capazes de otimizar o uso da água do solo e da energia solar para a produção de biomassa vegetal, além da produção em massa de biomassa fibrosa e rica em lignina com características de qualidade semelhantes ao bagaço, como alta relação carbono-nitrogênio e alto poder calorífico (Ferreira *et al*, 2019; Marafon *et al*, 2014).

Segundo a Embrapa, a biomassa de capim-elefante pode ser aplicada para a geração de eletricidade; produção de combustíveis sólidos (pellets e briquetes); produção de carvão vegetal, papel e celulose e/ou de etanol celulósico (2G). Desse modo, visando a produção energética e sustentável, além de colaborar com a geração de substâncias de interesse para a indústria química, é viável utilizá-lo como matéria-prima para o processo químico conhecido como pirólise, que consiste na decomposição térmica da biomassa que ocorre na ausência de oxigênio, gerando os produtos: *biochar*, bio-óleo e gás. Estes são utilizados para a produção comercial de diversos combustíveis, solventes, produtos químicos (Vamvuka, D., 2011; Sharma *et al*, 2015).

O *biochar* é um subproduto advindo processo de pirólise que segundo a literatura pode beneficiar o solo através da adsorção de contaminantes ambientais (metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e outros contaminantes orgânicos) ou atuando como fonte de nutrientes (Coelho *et al.*, 2012). Além disso, estudos recentes têm mostrado a viabilidade da utilização do *biochar* ativado na remoção de contaminantes emergentes em sistemas de tratamento de água (Lu *et al.*, 2019). O *biochar* pode ser otimizado através do processo de ativação, que possui como objetivo proporcionar aumento na área superficial e, consequentemente, a eficiência da adsorção (Tongpoothorn, 2011).

Este trabalho tem por objetivo avaliar os subprodutos gerados na pirólise do capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum). Tal avaliação foi realizada através da caracterização do bio-óleo e análise adsorção do *biochar* ativado para a remoção do hormônio 17 β -estradiol em solução. A escolha do contaminante foi motivada pela crescente presença desses compostos em mananciais de abastecimento e o potencial de causar danos à saúde humana e vida marinha, mesmo apresentando-se em baixas concentrações.

METODOLOGIAS

Obtenção do capim-elefante

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) foi coletado e cedido pela Embrapa, no Centro de Ciências Agrárias - CECA/UFAL localizado em Rio Largo-AL.

Preparo da biomassa

Foi processada a capim-elefante king grass, em um triturador forrageiro. A amostra foi seca em uma estufa até a atingir um percentual inferior a 12% de umidade.

Após o procedimento, a amostra foi triturada com a ajuda do moinho de facas até alcançar uma granulometria média de 8 – 100 mesh. A biomassa foi armazenada em um saco plástico resistente em polietileno de baixa densidade (PEBD), à temperatura ambiente, evitando possíveis contaminações e degradação da matéria-prima até a realização das pirólises.

Caracterização da biomassa.

Teor de umidade

O teor de umidade foi medido utilizando uma balança determinadora de umidade, modelo Marconi ID-50, no qual foi operada a uma temperatura inicial de 50°C e a amostra foi seca até que não houvesse mais variação de peso, em que foi necessário aguardar 30 minutos de pré-aquecimento por meio de sensores infravermelho. O procedimento foi feito com aproximadamente 1 g da amostra.

Análise elementar e quantitativa

A amostra foi analisada em um analisador elementar Thermoscientific CHNS Analyser no laboratório multiusuário da UEP - Rio Largo da EMBRAPA Tabuleiro Costeiros, para verificar os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). O oxigênio é calculado pela diferença, como apresentado na equação:

$$O (\%) = 100 - (C+H+N) \quad (1)$$

Onde: O = teor de oxigênio; C= teor de carbono; H = teor de hidrogênio; N = teor de nitrogênio.

A análise quantitativa foi embasada no método de Van Soest (1994), em que foram determinadas o teor de celulose, hemicelulose e lignina.

Teor de cinzas

Esse estudo foi feito de acordo com as Normas Técnicas (ABNT, 2003), a NBR 13999, sendo utilizada a equação 2 para cálculo:

$$\text{Cinzas (\%)} = (m_c/m_i) \cdot 100 \quad (2)$$

Onde: C = teor de cinzas; m_c = massa das cinzas e m_i = massa inicial (amostra seca).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica da variedade de capim-elefante foi realizada em uma termobalança Shimadzu modelo DTG60H. Utilizando-se cadinho de alumina (Al_2O_3) para cada resíduo foram aquecidas entre 30 a 800°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio, para fornecer um ambiente inerte, com uma taxa de fluxo de gás transportador de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, para determinar o perfil de degradação térmica das amostras da biomassa através da mudança de peso da amostra em função da temperatura.

Pirólise: produção do biochar e bio-óleo

Para a pirólise foi usado um forno tubular, modelo JUNG de 1KW (LT6 2010), Figura 1, disponível no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), acoplado à sistema de resfriamento compostos por um condensador de vidro. Foi operado a uma temperatura de 520°C com capim-elefante, com taxa de aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tempo de residência de 120 minutos e temperatura do banho de 4°C .

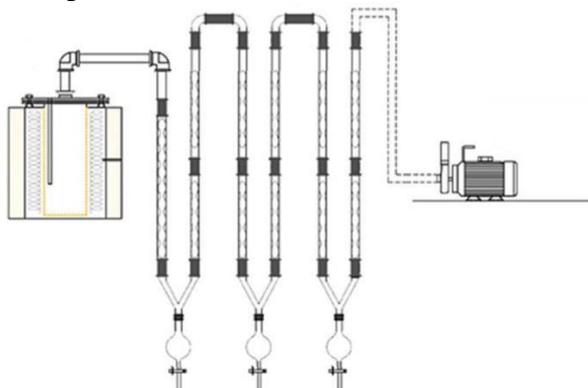


Figura 1: Sistema de pirólise contendo: reator, controlador de temperatura, condensadores e bomba de vácuo.

Análise Cromatográfica: Caracterização do Bio-óleo por Cromatografia Gasosa acoplada ao detector de massa (GC/MS)

O processo de identificação e caracterização do bio-óleo foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPqRN) em um equipamento Shimadzu modelo QP2010Plus, utilizando uma coluna DB-5, com um comprimento de 60m, diâmetro de $0,25\text{mm}$ com thickness de $0,25\mu\text{L}$. O processamento de dados foi realizado pelo software GCMS-Solution (Shimadzu), utilizada a biblioteca NIST-08. A identificação de todas as espécies químicas foi confirmada comparando o espectro de massa de cada um dos picos no cromatograma com modelos em bancos de dados NIST.

Ativação do Biochar

O biochar foi ativado termoquimicamente, de acordo com o método utilizado por Juan (2009). Foi utilizada a proporção biochar: carbonato de potássio (K_2CO_3) 1:3, sendo 6 g de biochar. Foi adicionado 10 mL de água destilada sendo agitada por 12 horas, utilizando agitador magnético. O excesso de água foi retirado através de secagem em estufa a 100°C , por aproximadamente 3 horas, até a obtenção de uma massa pulverulenta, e não mais pastosa. A amostra foi transferida para um cadinho de porcelana e inserida no reator de ativação a vácuo (20 kPa), a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura de 450°C , permanecendo no reator por mais 1 hora, à temperatura constante. A Figura 2 apresenta uma vista do sistema de ativação.



Figura 2: Sistema de ativação do biochar contendo: reator, controlador de temperatura e bomba de vácuo

O *biochar* ativado foi acondicionado em um béquer de 1000 mL, sendo lavado com água destilada, visando neutralizar e remover o catalisador K_2CO_3 . A amostra foi agitada e aquecida por 30 minutos após atingir a temperatura de 60°C. A suspensão era mantida em repouso para decantação. As lavagens foram realizadas até a obtenção do pH entre 5 e 6, sendo levada à estufa a 100° C, para secagem.

A Equação 3 apresenta o rendimento do processo de ativação, sendo as massas determinadas em balança analítica Bel Engineering - M214Ai.

$$Rendimento (\%) = \left(\frac{Massa_f}{Massa_i} \right) * 100\% \quad (3)$$

pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada utilizando soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol.L⁻¹. O valor do pH_{pcz} para o *biochar* ativado à 450°C foi determinado utilizando uma relação de 50 mg de sólido/50 mL de solução. Dessa forma, 50 mg de carvão ativado foi adicionado à 50 mL de uma solução com pH variando de 1 a 12 e agitado por 24 h, sendo determinado o pH final da amostra.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as imagens microscópicas foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico SHIMADZU, modelo SSX-550 Superscan, localizado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, do Instituto de Física na Universidade Federal de Alagoas. Para análise, as amostras de *biochar* foram metalizadas por 6 minutos com alvo de ouro com corrente de 10 mA no metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701. Após esta etapa, as amostras foram analisadas e fotografadas.

Isoterma de ADS/DES N₂

Para a Isoterma de ADS/DES de N₂ à 77K, a amostra do *biochar* foi submetida a um prétratamento térmico à 100°C durante 12h utilizando o NOVA 2200e Surface área & pore size analyzer da Quantachrome instruments, localizado no Laboratório do Grupo de Catálise

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Teor de umidade

O resultado obtido para o capim-elefante espécie King grass está dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Teor de umidade da amostra de capim-elefante com a mistura de granulometrias 60 mesh.

Genótipo	Umidade (%)
King grass	7,98

Segundo Bridgwater (2012), a biomassa para ser submetida ao processo de pirólise deve apresentar uma umidade entre 5 e 10%. Conforme os dados denotados na Tabela 1, verificamos que as espécies de capim-elefante tiveram um teor de umidade entre 5-7%, estando de acordo com a literatura, assim, minimizando a quantidade de água no produto líquido, não sendo necessário o processo de secagem prévio para a pirólise.

Análise elementar e quantitativa

A caracterização do capim-elefante (*Pennisetum purpureum Schum*) é mostrada na Tabela 2 e 3.

Tabela 2: Análise elementar em peso (%) do capim-elefante investigada na condição de forragem.

Genótipo	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)
King Grass	46,35	0,81	6,39	46,45

Tabela 3: Análise quantitativa em peso (%) do capim-elefante investigada na condição de forragem.

Genótipo	Hem. (%)	Cel. (%)	Lig. (%)
King Grass	28,69	37,78	7,43

Braga *et al.* (2014) encontraram para o capim-elefante teores semelhantes de

hemicelulose, celulose e lignina: 19,9, 39,14 e 6,18%, respectivamente. Os dados experimentais apresentaram desvio padrão relação ao valor da literatura menor que 5%. Vale destacar que o elevado teor de carbono na biomassa do capim-elefante indica potencial de utilização como fonte de energia, podendo substituir o carvão mineral utilizado na indústria.

Em relação ao teor de nitrogênio, apresentou valor inferior a 1%. Tanto o teor de carbono, como o de nitrogênio estão de acordo com os estudos de Braga *et al.* (2014) e Marafon *et al.* (2016).

Teor de cinzas

Os resultados alcançados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Teor de cinzas do capim elefante King Grass

Genótipo	Cinzas (%)
King Grass	5,6562

Segundo Gonzalez (2014), 35% das cinzas do capim-elefante são compostas por óxidos (MgO, P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO). De acordo com Marafon *et al.*, um elevado teor de cinzas na biomassa (superior a 5%) não é desejável durante o processo de combustão, pois as cinzas representam a parte da biomassa que sobra após a queima, haja vista que o poder calorífico do combustível é inversamente proporcional ao teor de cinzas e proporcional ao teor de carbono.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica amplamente utilizada para obter o perfil preciso da perda de peso durante a decomposição térmica da biomassa (V. Pasangulapati *et al.*, 2012). A curva TG indica a perda de massa percentual da biomassa em função da temperatura (A. Pettinau *et al.*, 2014). Assim, o estudo foi realizado para determinar características cinéticas de pirólise do campimelefante (*Pennisetum purpureum Schum*) do tipo king grass.

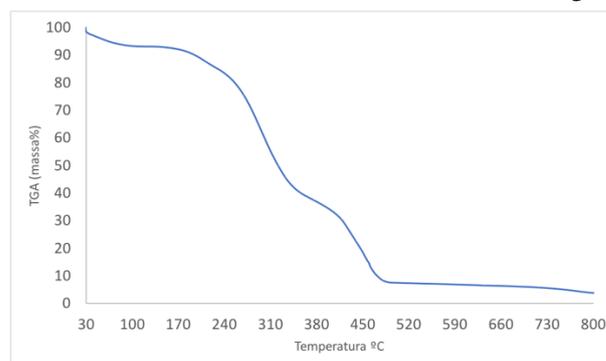


Figura 3: Perfil do TGA do capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*) King Grass.

Analisando a degradação mássica do King Grass, observada na Figura 3, identificamos a perda de massa ocasionada pela perda de umidade, característica endotérmica (evaporação), entre 30°C e 100°C. A curva TGA mostra dois intervalos de temperatura de degradação máxima, característica exotérmica (decomposição), em 310°C e 440°C, associados à principal área de degradação do material, atribuída a vaporização e eliminação dos compostos mais voláteis. Assim, a faixa de temperatura entre 210-360°C contribui para uma grande perda de peso, que corresponde a degradação da hemicelulose; e entre 380-510°C está associada a decomposição da celulose, como também da lignina por se decompor mais lentamente. Tais faixas estão de acordo com o estudo feito por Braga, RM *et al.* (2014). Por fim, observamos a zona de carbonização em 520°C, que é observado pela estabilidade da curva de TGA. Desse modo, indica a perda de massa total e a temperatura ideal para o processo de pirólise.

Pirólise: produção do biochar e bio-óleo

O efeito da pirólise do capim-elefante da espécie king grass foi investigada com a biomassa de 150g precedentemente seca, devido ao ambiente externo conter ar condicionado, e devidamente armazenada, realizada em duplicata para uma maior precisão dos resultados. A pirólise foi iniciada à temperatura ambiente e conduzida até se alcançar a temperatura máxima de 520°C.

Em relação aos produtos oriundos da pirólise, o biochar apresentou um rendimento médio de 35,83%, com desvio padrão de $\pm 1,5$. Já para o bio-óleo atingiu-se um rendimento de

21,77% ($\pm 0,3$). Observa-se um desvio padrão baixo para os dois produtos pirolíticos gerados, evidenciando êxito no processo estudado. De acordo com os estudos feitos por Silva *et al* (2020), para a pirólise de *pennisetum purpureum* obteve-se uma eficiência de 35,63% e 38,16% para o biochar e bio-óleo, nessa ordem. Todavia, o rendimento baixo do bio-óleo quando comparado, se deve ao fato do pirolisador utilizado, visto que o processo foi feito com o uso de apenas um condensador, além da perda de calor existente entre o forno tubular e o reator. No mais, identifica-se rendimento semelhante para o carvão.

Caracterização do Bio-óleo por Cromatografia Gasosa acoplada ao detector de massa (GC/MS)

Em métodos cromatográficos acoplados a detectores de espectrometria de massa, o objetivo é identificar compostos orgânicos, voláteis e semivoláteis comparando suas concentrações através e dentro das amostras (Johnsen *et al*, 2017).

A Figura 4 mostra o cromatograma gasoso do King Grass, e a Tabela 5 lista os dez compostos mais abundantes identificados por GC/MS.

Figura 4: Cromatograma do bio-óleo do genótipo de capim elefante King Grass.

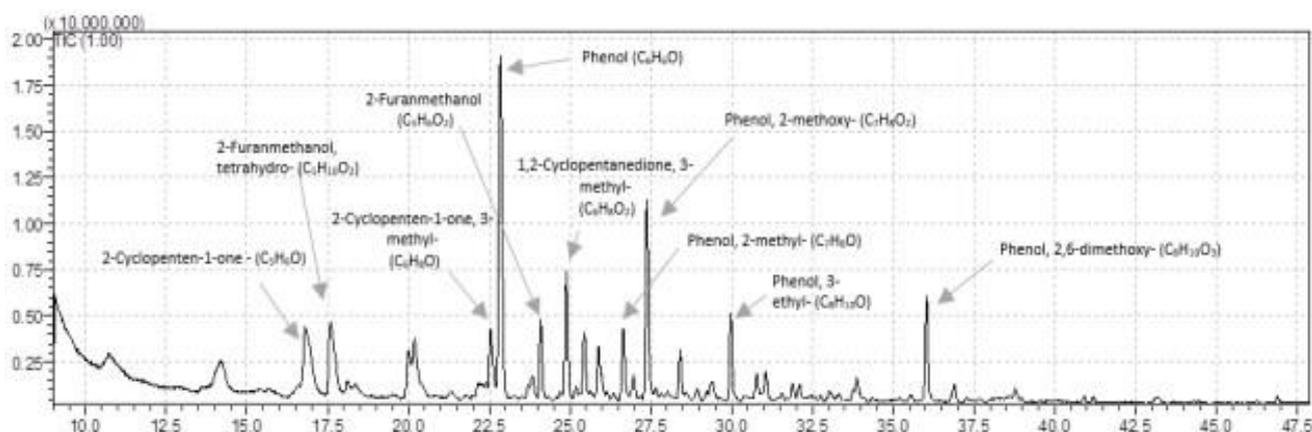


Tabela 5: Compostos identificados na cromatografia do bio-óleo de pirólise King Grass.

Compostos	Ret. Time	Área do pico%
Phenol	22.841	18.37
Phenol, 2-methoxy-	27.375	9.08
2-Furanmethanol	17.591	6.68
2-Cyclopenten-1-one	16.805	6.28
1,2-Cyclopentanedione, 3methyl-	24.884	5.74
Propanoic acid	10.710	5.56
Phenol, 2,6-dimethoxy-	36.031	4.48
Phenol, 3-ethyl-	29.974	3.81
2-Furanmethanol, tetrahydro-	24.093	3.35

2-Cyclopenten-1-one, 3methyl-	22.548	3.08
Phenol, 2-methyl-	26.643	3.04

Dentre os compostos que apresentaram maior área de pico cromatográfico destacam-se os fenóis, ácidos, como o ácido propanoico, cetonas e álcoois. Destaca-se que a coluna de 60m utilizada facilitou a melhor resolução dos picos cromatográficos.

Observa-se que o bio-óleo contém uma fração maior de fenóis, sendo constatado no pico máximo. De acordo com Cunha (2020), os compostos de origem fenólica são resultantes principalmente da decomposição da lignina e são amplamente utilizados na indústria farmacêutica, na produção de resinas e adesivos.

Identifica-se também o álcool 2-Furanmethanol, composto orgânico que contém furano, que segundo estudos feitos por R.M.

Braga *et al* (2017), a existência de furanos pode estar associada a reações secundárias, equivalente ao resultado da decomposição da hemicelulose e celulose durante a pirólise. No grupo de cetonas, o principal composto identificado foi 2-Cyclopenten-1-one e o 1,2Cyclopentanedione, 3-methyl- que segundo o PubChem, tem aplicação em produtos automotivos, além de ter efeitos antiinflamatórios.

O ácido propanoico, registrado com uma área de pico de 5,56%, é um ácido orgânico e tem aplicação na indústria como aditivos alimentares, aromatizantes, conservantes, cosméticos e em produtos químicos agrícolas. Os resultados quantitativos, além da composição dos produtos de pirólise identificados por GC/MS se assemelham à literatura. Assim, os compostos químicos constatados por meio dos picos cromatográficos são valiosos e de diversas aplicações.

Ativação do *biochar*

Após o processo de pirólise, o *biochar* foi submetido a um processo de ativação utilizando agentes desidratantes e oxidantes. A ativação tem por objetivo aumentar a sua área superficial, provocando um maior diâmetro dos poros existentes, criando novos poros e aumentando a porosidade do carvão (CHEN *et al.*, 2013). Na ativação química o agente ativante utilizado foi o carbonato de potássio K_2CO_3 . Foi utilizado um tratamento térmico sob condições de vácuo, o que propicia maior aumento da área superficial do carvão ativado do que empregando N_2 , em condições atmosféricas. Isso ocorre, uma vez que o vácuo gerado reduz o nível de oxigênio no sistema, limitando as reações secundárias produzidas pelos vapores orgânicos (YANG, 2009). O aumento dessa área superficial poderá ser comprovado com as análises da Isoterma de ADS/DES N_2 (BET) e com a Microscopia Eletrônica de Varredura.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia e distribuição do tamanho de partícula e homogeneidade das amostras. A Figura 6 apresenta as imagens de MEV para o

biochar produzido e após ativação. As amostras analisadas seguem um padrão homogêneo de distribuição de mesoporos e estruturas cilíndricas. Nos diâmetros 50 e 10 μm foi possível observar a presença de poros, demonstrando uma boa capacidade de adsorção. A adsorção ocorre pelo transporte do adsorvato para os poros do *biochar* por combinação de difusão molecular, através do líquido contido no interior dos poros, e por difusão interna. Ou seja, uma maior porosidade implica em melhor eficiência do processo adsortivo.

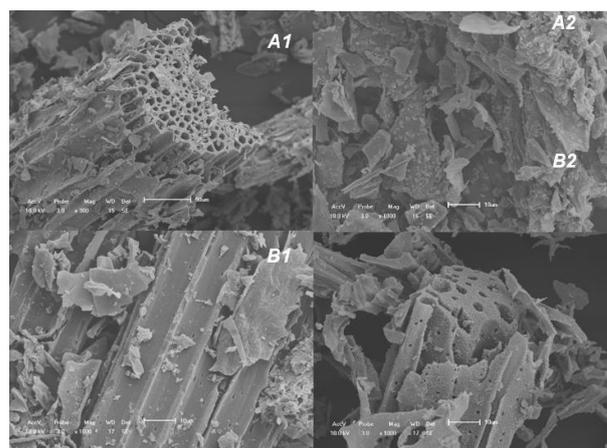


Figura 5: Vistas MEV para o *biochar* bruto: 50 μm (A1) e 2 μm (A2), e após ativação: 10 μm (B1) e 2 μm (B2)

pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

O pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) é o valor de pH em que a adsorção de íons H^+ e OH^- é igual, correspondendo à faixa na qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, quando o seu comportamento é característico de uma solução tampão (GUILARDUCI, 2006). O *biochar* em estudo apresenta pH_{pzc} 8, indicando que o pH da solução não se alterou, independente do pH inicial.

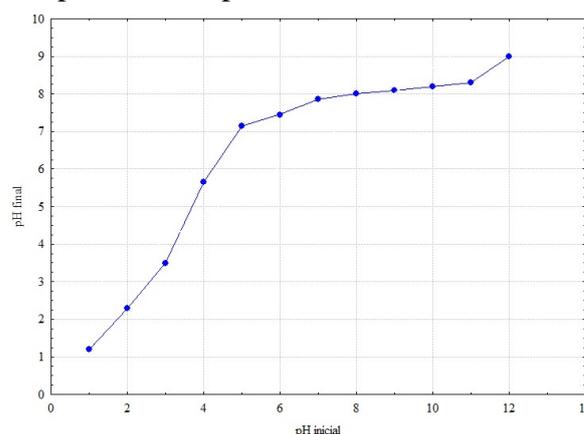


Figura 6: pH final versus pH inicial

A Figura 7 apresenta a variação da diferença entre o pH final e inicial em função do pH inicial., em função do pH inicial. Podese observar que o ponto de máxima adsorção para o *biochar* estudado ocorre em pH aproximadamente 5.

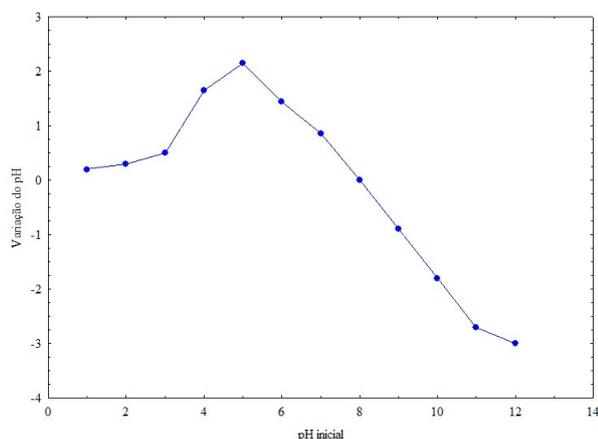


Figura 7: Variação de pH final e inicial versus pH inicial.

Isoterma de ADS/DES N2

Através dessa análise foi possível determinar o diâmetro dos poros e a área superficial, método que consiste na adsorção/dessorção de nitrogênio, submetido a diferentes pressões relativas. Podemos observar na Figura 9 as isotermas de adsorção/dessorção do N₂ a aproximadamente 77 K. O ponto de inflexão da isoterma corresponde a $P/P_0 = 0,6$, esse fornece a capacidade da monocamada, ou seja, a quantidade de adsorvato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa. A partir deste ponto começa a formação da multicamada. Com o aumento da pressão relativa, uma multicamada de adsorção é gradualmente formada e satura a pressão de vapor.

De acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para a isoterma do *biochar* ativado é tipo I, sendo essa característica indicativo da presença de microporos. A área superficial encontrada na análise foi de 223,044 m²/g, uma área superficial relativamente pequena, o que sugere que o processo de adsorção ocorre, majoritariamente, por adsorção química.

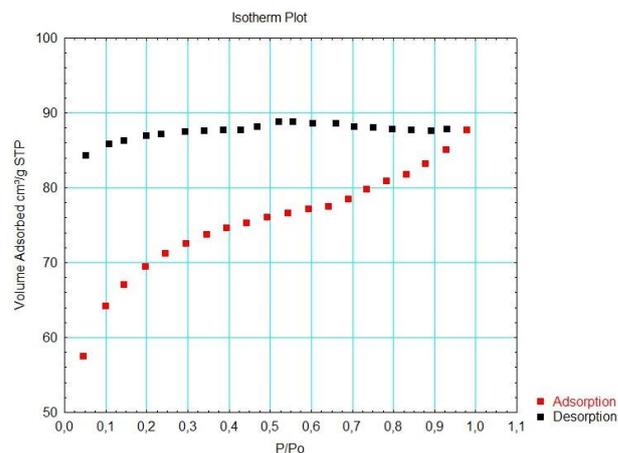


Figura 8: Isoterma de Adsorção/Dessorção do nitrogênio e distribuição dos poros do *biochar* do capim elefante.

Cinética de adsorção

A adsorção do hormônio 17 β -Estradiol em soluções aquosas pela amostra de *biochar* ativado do capim elefante, foi realizada em três concentrações diferentes: 10, 15 e 20 ppm, com o objetivo de avaliar como a adsorção se comporta com o aumento da concentração. Observando a Figura 11, podemos perceber que o processo de adsorção foi mais intenso no início do experimento devido à elevada afinidade entre o *biochar* e o hormônio nos primeiros 30 minutos, sendo o valor máximo de remoção encontrado após 2 horas. É possível perceber também que quanto maior a concentração inicial, mais tempo o experimento levará para atingir o estado de equilíbrio. Isto ocorre em função do aumento da concentração do adsorvato no seio da solução provocar uma maior repulsão eletrostática entre as moléculas presentes no meio, aumentando assim, a resistência difusiva de transferência de massa, fazendo com que o processo ocorra de forma mais lenta (HAMEED, 2008).

Após a adsorção, a quantidade de hormônio adsorvida, assim como a concentração de hormônio em solução, permaneceu praticamente constante para todos os casos, indicando que o limite de remoção já foi atingido. Com a diluição da solução, ocorre uma maior estabilização na concentração de soluto. Consequentemente, será mais difícil remover os últimos traços do soluto da solução. Os modelos de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda (PSO) ordem estão disponíveis na Tabela 6 e 7.

Analisando de forma gráfica, notamos um melhor ajuste dos dados experimentais à pseudo-primeira ordem. Além disso, a constante cinética K indica a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio. Quanto maior o valor de K , menor será o tempo para o sistema atingir a condição de equilíbrio (BONETTO, 2016).

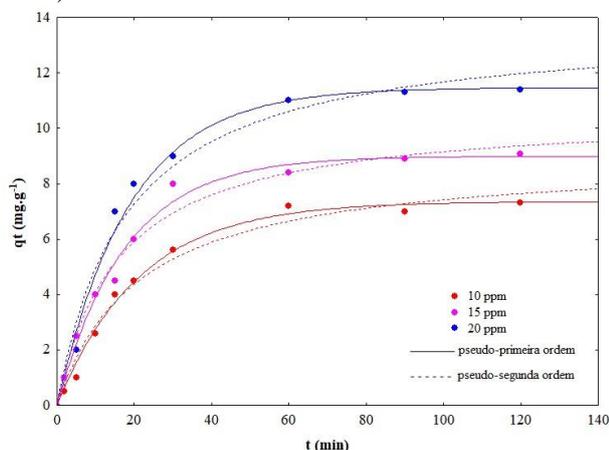


Figura 9: Cinética de pseudo primeira e segunda ordem em soluções de 17β -estradiol.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais de PPO para adsorção de 17β estradiol pelo *biochar* ativado.

Parâmetros	PPO		
	10	15	20
Concentração (ppm)	10	15	20
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	8,14	9,96	12,63
$K(\text{min}^{-1})$	0,018	0,02	0,02
R^2	0,99	0,99	0,99

Tabela 7: Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais de PSO para adsorção de 17β -estradiol pelo *biochar* ativado.

Parâmetros	PSO		
	10	15	20
Concentração (ppm)	10	15	20
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	11,57	13,94	17,64
$K(\text{min}^{-1})$	0,001	0,001	0,001
R^2	0,99	0,98	0,98

CONCLUSÕES

Diante dos fatos supracitados, a pirólise do genótipo de capim-elefante king grass mostrou-se favorável para a produção de bioóleo, transformando-os em produtos químicos válidos com diversas aplicações, tendo em vista a análise química feita em que foi verificada as biomassas dos genótipos estudados rica em celulose, além dos resultados obtidos a respeito de teor de umidade e cinzas mostrar que as espécies são propícias para o processo termoquímico estudado.

Inicialmente foram realizadas as caracterizações para o biochar e para o biochar ativado. A análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) forneceu informações quanto a distribuição de poros do *biochar*. Foi possível identificar a presença de poros nos diâmetros entre 50 e 10 μm , demonstrando uma boa capacidade de adsorção. A análise do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) forneceu informações quanto a carga adquirida pela superfície do biochar quando em contato com soluções em diferentes pHs. Verificando que o pH_{pzc} é igual 8, constatando que a interação com o contaminante seria mais eficiente em um pH da solução superior a este valor.

A análise conjunta dos resultados mostra que o biochar produzido a partir dos resíduos do capim elefante, ativado com K_2CO_3 , se mostrou eficiente na adsorção do hormônio 17β -estradiol, sendo possivelmente eficiente na remoção de outros agentes endócrinos com estruturas moleculares semelhantes. Sendo válido ressaltar, também, que a utilização de tal resíduo para a produção do *biochar* apresenta-se como uma alternativa promissora e de baixo custo, já que o capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) recebe destaque atualmente entre as culturas mais exploradas para fins energéticos.

REFERÊNCIAS

- Bila, D. M., & Dezotti, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, 651–666, 2007.
- Bispo, M. D. Aproveitamento de resíduos agroindustriais de coco e de café através da

- pirólise: caracterização da fração líquida e aplicação analítica do biochar do coco. Tese de doutorado. UNIT. Pós Graduação em Biotecnologia Industrial.
- Braga, R. M., Costa, T. R., Freitas, J. C. O., Barros, J. M. F., Melo, D. M. A., & Melo, M. A. F. (2014). Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(3), 1341–1348. doi:10.1007/s10973-014-3884-2.
- Braga, R. M., Melo, D. M. A., Sobrinho, E. V., Barros, J. M. F., Melo, M. A. F., Carvalho, A. F. M., ... Freitas, J. C. O. (2017). Catalytic upgrading of Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) pyrolysis vapor using WO 3 supported on RHA and RHA-MCM-41. *Catalysis Today*, 279, 224–232. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.003.
- Bridgwater, AV (2012). Revisão da pirólise rápida de biomassa e atualização do produto. *Biomassa e Bioenergia*, 38, 68-94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- Chen, W., Liu, X., He, R.L., Lin, T., Zeng, Q.F. and Wang, X.G. 2013, Activated carbon powders from wool fibers, *Powder technology*, v. 234, p. 76-83
- Coelho, E.R.C; Vazzoler, Leal, W. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público: Artigo Técnico. *Eng Sanit Ambient*, v.17 n.4, p. 421-428,2012.
- Cunha, Izabel. Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho. Orientador: Carlos Ataíde. 2020. 51 f. TCC (graduação). Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Minas Gerais, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/30161/1/AnáliseTérmicaPirólise.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2022.
- Ferreira, S. D., Junges, J., Bassanesi, G. R., Lazzarotto, I. P., Osório, E., & Godinho, M. (2019). Investigation of the biochar structure obtained from slow pyrolysis of elephant grass throughout its steam gasification. *Chemical Engineering & Technology*. doi:10.1002/ceat.201800680. file:///C:/Users/adrye/Downloads/Silvaetal2020_Pirlisedabiomassadegramneasparaaobtenodecarvovegetalpulverizado.pdf DOI: 10.17224/EnergAgric.2020v35n3p395-403
- Gonzalez, A. D. Caracterização e análise comparativa de cinzas provenientes da queima de biomassa. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Guilarduci, V.V.S., Mesquita, J.P., Martelli, P. B. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, 2006, p.1226-1232.
- Johnsen, L. G., Skou, P. B., Khakimov, B., & Bro, R. (2017). Gas chromatography – mass spectrometry data processing made easy. *Journal of Chromatography A*, 1503, 57–64. doi:10.1016/j.chroma.2017.04.052.
- Lu, Y., et al. Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies on the Adsorption Behavior of Atrazine onto Sheep ManureDerived Biochar. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 28, 2019. p. 1-9.
- Marafon, A. C., Santiago, A., Amaral, A. F., Bierhals, A., Paiva, H. L., Guimarães, V. Poder Calorífico do Capim-Elefante para a Geração de Energia Térmica. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. ISSN 1678-1961, 115.
- Marafon, A. C., Santiago, A., Câmara, T. M. M., Rangel, J. H., Amaral, A., Lédo, F. J., Bierhals, A., Paiva, H. Potencial Produtivo e Qualidade da Biomassa de Capim-elefante para fins Energéticos. Circular Técnica, 68. 2014. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Aracaju, SE. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122960/1/Potencial-produtivo-CT68.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2022.
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., & Huhnke, R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, 114, 663–669. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.036.
- Pettinau, A., Dobó, Z., Köntös, Z., & Zemberi, A. (2014). Experimental characterization of a high sulfur Hungarian brown coal for its potential industrial applications. *Fuel Processing Technology*, 122, 1–11. doi:10.1016/j.fuproc.2014.01.018.
- Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–

1096. doi:10.1016/j.rser.2015.04.193. Silva, A., Dias Júnior, A., Cezario, L. F., Brito, J. O., Andrade, A., Souza, N. Pirólise da biomassa de gramíneas para a obtenção de carvão vegetal pulverizado. doi: 10.17224/EnergAgric.2020v35n3p395-403.
- Silva, D. S. J. *Análise de Alimentos: métodos químicos e biológicos*. 3 ed. Viçosa: UFV, 2002.
- Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., & Ruangviriyachai, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, n. 3, 335–340, 2011.
- Vamvuka, D. (2011). Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-An overview. *International Journal of Energy Research*, 35(10), 835–862. doi:10.1002/er.1804.
- Van Soest, P. J. *Nutritional ecology of the ruminant*. 2.ed. New York: Cornell University Press, 1994. 476p.
- Yang, J; Qiu, K. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 9, 2009, p. 3385-3390.