

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MICHAEL YUSNIEL LÓPEZ INFANTE

OTIMIZAÇÃO DA PIRÓLISE LENTA DA LIGNINA KRAFT OBTIDA DE
ESPÉCIES FOLHOSAS PARA OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO ADSORVENTE DE
DIÓXIDO DE CARBONO

CURITIBA

2025

MICHAEL YUSNIEL LÓPEZ INFANTE

OTIMIZAÇÃO DA PIRÓLISE LENTA DA LIGNINA KRAFT OBTIDA DE
ESPÉCIES FOLHOSAS PARA OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO ADSORVENTE DE
DIÓXIDO DE CARBONO

Documento de dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Infant, Michael Yusniel López

Otimização da pirólise lenta da lignina kraft obtida de espécies folhosas para obtenção de biocarvão adsorvente de dióxido de carbono. / Michael Yusniel López
Infant. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

1. Lignina Kraft. 2. Pirólise. 3. Biocarvão. 4. Dióxido de carbono –
Aspectos ambientais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III. Miyata, Izabel Cristina Riegel Vidotti.
IV. Ramos, Luiz Pereira. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MICHAEL YUSNIEL LÓPEZ INFANTE**, intitulada: **OTIMIZAÇÃO DA PIRÓLISE LENTA DA LIGNINA KRAFT OBTIDA DE ESPÉCIES FOLHOSAS PARA OBTENÇÃO DE BIOCARBÃO ADSORVENTE DE DIÓXIDO DE CARBONO**, sob orientação da Profa. Dra. IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Outubro de 2025.

Assinatura Eletrônica
03/11/2025 16:20:59.0
IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
03/11/2025 16:15:05.0
ALEXANDRE FERREIRA SANTOS
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
06/11/2025 16:54:23.0
DIMAS AGOSTINHO DA SILVA
Avaliador Externo (DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA FLORESTAL - UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe Enedina e meus dois pais, Ramiro e Tony por todos os ensinamentos, carinho e apoio que me proporcionaram ao longo de minha vida e por não ter limitado nunca minha superação profissional sem importar minhas limitações de saúde que apresento desde meu nascimento.

A minha orientadora Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata pela valiosa oportunidade sem importar nunca minha origem, por todos os ensinamentos e dedicação ao longo do meu mestrado e por sua confiança no desenvolvimento nesta pesquisa.

Expresso minha sincera gratidão ao meu coorientador Dr. Luiz Pereira Ramos o qual depois de 10 anos de nosso primeiro e único encontro em Cuba, orientou-me para poder entrar no programa de pós-graduação e pela orientação e conhecimentos.

A toda minha família e amigos que sim importar a distância sempre deram seu apoio incondicional.

A Roddy e Onna por brindar seu apoio e amizade incondicional.

A uma pessoa muito importante que sempre será “*Mi Flaca*”, por estar presente em tudo momento, por me ouvir e me motivar a nunca desistir, tenho plena confiança de que posso contar com você em todos os momentos.

Aos amigos de sempre Jose, Ale, Carlitos, Garriga, enfim a todos que apesar da distância deram seu apoio incondicional.

Aos novos amigos cubanos que fiz aqui em Brasil, Nelkis, Vale, Alejandro, Ernesto, Daime, La Piedra, Esmir, a todos por sua sincera amizade e apoio.

Aos amigos que fiz no decorrer do mestrado e que levo comigo para toda a vida, quero expressar minha gratidão a Otto, Paula, Mayara, Tati, Andrei, Leti, Bia a todos os integrantes do grupo de pesquisa GPMIn. Agradeço a vocês por todo apoio e por estarem sempre ao meu lado tornando o local de trabalho mais acolhedor.

Minha gratidão a Maria Juliane por sua assessoria enriquecedora e pelo valioso suporte técnico e analítico.

À Fundação Araucária pelo fomento, e a grande oportunidade de conformar este projeto de pesquisa.

À Universidade Federal do Paraná.

RESUMO

A crescente preocupação com os impactos ambientais das atividades humanas e industriais tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para a remoção de poluentes em efluentes líquidos e gasosos. Neste contexto, este estudo visa otimizar a pirólise lenta da lignina *Kraft* (LK), oriunda de espécies folhosas, em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2), visando a obtenção de biocarvão com elevada capacidade de adsorção. Para tanto, conduziram-se experimentos de pirólise lenta utilizando um planejamento experimental de superfície de resposta (*Box-Behnken*), avaliando três variáveis independentes: temperatura (300 - 500 °C), tempo de residência (60 - 240 minutos) e taxa de aquecimento (10 - 20 °C/min). O biocarvão obtido nas condições ótimas foi caracterizado por teor de cinzas e umidade, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades texturais (método BET) e ensaios de adsorção de CO_2 . Os resultados indicaram que a LK apresenta baixo teor de cinzas ($1,20 \pm 0,06\%$) e estrutura compacta, com área superficial inicial de $6,321 \text{ m}^2/\text{g}$. A pirólise lenta promoveu um aumento expressivo na área superficial, sendo as condições ótimas estabelecidas em 550 °C, taxa de 20 °C/min e tempo de 215 minutos. Tais condições, que consideraram o equilíbrio entre o consumo energético e o desempenho do material, resultaram em um biocarvão com área superficial de $203,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e capacidade de adsorção de 2,7398 mmol/g. Dessa forma, o estudo confirma a eficácia da pirólise lenta na conversão da LK em um adsorvente eficiente para a captura de CO_2 .

Palavras-chave: lignina *Kraft*; pirólise lenta; biocarvão; adsorção de CO_2 .

ABSTRACT

The growing concern regarding the environmental impacts of industrial and human activities has driven the development of sustainable technologies for pollutant removal from liquid and gaseous effluents. In this context, this study aims to optimize the slow pyrolysis of *Kraft* lignin (KL) derived from hardwood species in an inert nitrogen (N_2) atmosphere to obtain biochar with high adsorption capacity. To this end, slow pyrolysis experiments were conducted using a Box-Behnken response surface experimental design, evaluating three independent variables: temperature (300 - 500 °C), residence time (60 - 240 minutes), and heating rate (10 - 20 °C/min). The biochar obtained under optimal conditions was characterized by ash and moisture content, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), textural properties (BET method), and CO₂ adsorption assays. Results indicated that KL presents a low ash content ($1.20 \pm 0.06\%$) and a compact structure, with an initial surface area of 6.321 m²/g. Slow pyrolysis promoted a significant increase in surface area, with the optimal conditions established at 550 °C, a heating rate of 20 °C/min, and a residence time of 215 minutes. These conditions, which balanced energy consumption and material performance, yielded a biochar with a surface area of 203.7 m²/g and an adsorption capacity of 2,7398 mmol/g. Thus, the study confirms the effectiveness of slow pyrolysis in converting KL into an efficient adsorbent for CO₂ capture.

Keywords: *Kraft* lignin; slow pyrolysis; biochar; CO₂ adsorption.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1 - ÁLCOOIS PRECURSOIS:(A) ÁLCOOL P-CUMARÍLICO (UNIDADE H), (B)ÁLCOOL CONIFERÍLICO (UNIDADE G), (C) ÁLCOOL SINAPÍLICO (UNIDADE S) | 16 |
| FIGURA 2 - LIGAÇÃO ÉTER β-O-4 PRINCIPAL EM UMA LIGNINA DE MADEIRA | 17 |
| FIGURA 3 - APARÊNCIA FÍSICA DA LIGNINA OBTIDA EM DIFERENTES MÉTODOS..... | 18 |
| FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO PROCESSO KRAFT | 18 |
| FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ISOLAMENTO DE LIGNINAS UTILIZANDO A TÉCNICA LIGNOFORCE™ | 19 |
| FIGURA 6 - PRINCIPAIS PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE PROCESSAMENTO DA BIOMASSA..... | 21 |
| FIGURA 7 - FLUXOGRAMA GENÉRICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE..... | 23 |
| FIGURA 8 - VÁRIAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO..... | 26 |
| FIGURA 9 - DIAGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO PROJETO | 31 |
| FIGURA 10 - SISTEMA COMPLETO DO PROCESSO DA PIRÓLISE LENTA, FORNO MUFLA E SISTEMA DE INJEÇÃO DE N ₂ (A) E CADINHO DE CERÂMICA (B)..... | 35 |
| FIGURA 11- APARÊNCIA FÍSICA DA LK..... | 42 |
| FIGURA 12- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA LK | 43 |
| FIGURA 13 - MEV DA LK SEM MACERAR (A, B) E MACERADA (C, D), COM AUMENTO DE 5000 (A, C) E DE 10000 VEZES (B, D) | 44 |
| FIGURA 14 - TGA E DTG DA LK AQUECIDAS SOB FLUXO DE N ₂ | 46 |
| FIGURA 15 - SOLUBILIDADE DA LK EM DIFERENTES SOLVENTES | 47 |
| FIGURA 16 - GRÁFICO COMPARATIVO DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO DA PIRÓLISE..... | 50 |
| FIGURA 17 - GRÁFICO DA RAMPA DE TEMPERATURA DA PIRÓLISE NAS CONDIÇÕES DE (600 °C, 235 MIN., 20 °C/MIN.) | 51 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 18 - DIAGRAMA DE PARETO PADRONIZADO PARA ÁREA SUPERFÍCIAL | 57 |
| FIGURA 19 - GRÁFICO DE EFEITOS PRINCIPAIS DOS FATORES TEMPERATURA E TEMPO DE PIRÓLISES SOBRE ÁREA SUPERFICIAL | 57 |
| FIGURA 20 - GRÁFICO DAS INTERAÇÕES ENTRE OS FATORES TEMPERATURA E TEMPO DE PIRÓLISES SOBRE ÁREA SUPERFICIAL | 59 |
| FIGURA 21 - GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA ÁREA SUPERFICIAL | 59 |
| FIGURA 22 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ NOS BIOCARVÕES PIROLISADOS | 63 |
| FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DA LK (a) E DO BP-16 (b), ADQUIRIDOS NO MODO DE TRANSMITÂNCIA A PARTIR DE PASTILHAS DE KBr (0,5% m/m)..... | 70 |
| FIGURA 24 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA LK (a) E BP-16 (b) | 72 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DO GÁS DE PIRÓLISE | 27 |
| TABELA 2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX BEHNKEN | 37 |
| TABELA 3 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SUAS RESPECTIVAS LINEARIZAÇÕES | 40 |
| TABELA 4 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DA LK | 43 |
| TABELA 5 - TEOR DE UMIDADE E CINZAS DA LIGNINA | 45 |
| TABELA 6 - DADOS COMPARATIVOS DA RAMPA DE TEMPERATURA COM E SEM LK..... | 49 |
| TABELA 7 - DADOS DA ÁREA SUPERFICIAL (As) DOS BIOCARVÕES E RENDIMENTO MÁSSICO DA PIRÓLISE..... | 52 |
| TABELA 8 - RESUTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 54 |
| TABELA 9 - VALORES DO FATOR F-RATIO E P-VALUE DOS FATORES | 55 |
| TABELA 10 - ÁREA SUPERICIAL PARA AS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE OBTIDAS DO TESTE CAMINHO DE SUBIDA MAIS ÍNGREME..... | 61 |
| TABELA 11 - PARÂMETROS DOS MODELOS LANGMUIR E FREUNDLICH NA ADSORÇÃO DE CO ₂ DOS BIOCARVÕES EM ESTUDO | 64 |
| TABELA 12 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO ₂ PARA OS BIOCARVÕES EM ESTUDO. | 64 |
| TABELA 13 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO ₂ (mmol·g ⁻¹) DE BIOCARVÕES NA LITERATURA | 65 |
| TABELA 14 - EFICIENCIA ENERGÉTICA RELATIVA DA PIRÓLISE LENTA. | 66 |
| TABELA 15 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA LK E DO BIOCARVÃO..... | 69 |
| TABELA 16 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DA LK E DO BP-16..... | 73 |

LISTA DE SÍMBOLOS

TM – *Trade mark* (marca comercial)

® – Marca Registrada no Brasil

λ – Número de onda

@ – Arroba

Σ – Somatório de números

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 1.1 | Justificativa | 13 |
| 1.1 | Objetivos | 14 |
| 1.1.1 | Objetivo geral..... | 15 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 15 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 2.1 | Lignina | 16 |
| 2.2 | Isolamento de ligninas técnicas | 17 |
| 2.3 | Isolamento e purificação de lignina <i>Kraft</i> | 18 |
| 2.4 | Valorização e mercado global de ligninas..... | 20 |
| 2.5 | Conversão termoquímica da biomassa | 21 |
| 2.5.1 | Pirólise..... | 23 |
| 2.5.2 | Pirólise lenta..... | 24 |
| 2.5.3 | Aplicações e principais produtos da pirólise lenta..... | 25 |
| 2.6 | Adsorção | 28 |
| 2.6.1 | Aspectos importantes da adsorção | 28 |
| 2.6.2 | Adsorção de CO ₂ | 29 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 3.1 | Materiais | 32 |
| 3.2 | Métodos | 32 |
| 3.2.1 | Preparo das amostras..... | 32 |
| 3.2.2 | Análise granulométrica | 32 |
| 3.2.3 | Análise elementar..... | 32 |
| 3.2.4 | Determinação do teor de umidade e cinzas..... | 33 |
| 3.2.5 | Análise termogravimétrica (TGA) | 34 |
| 3.2.6 | Espectroscopia no infravermelho (FTIR) | 34 |
| 3.2.7 | Solubilidade... | 34 |
| 3.2.8 | Microscopia eletrônica por varredura (MEV)..... | 35 |
| 3.3 | Sistema de pirólise lenta | 35 |
| 3.3.1 | Avaliação da rampa de temperatura | 36 |

| | | |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2 | Planejamento experimental da pirólise lenta | 36 |
| 3.4 | Caracterização da amostra do biocarvão | 38 |
| 3.4.1 | Determinação da área de superficial | 38 |
| 3.4.2 | Cálculo da área superficial a partir dos dados experimentais. | 38 |
| 3.4.3 | Fissorção de CO ₂ | 39 |
| 3.4.4 | Avaliação das isotermas de adsorção | 39 |
| 3.5 | Estimativa da energia elétrica na pirólise lenta. (consumo relativo) | 40 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 42 |
| 4.1 | Aparência e granulometria da lignina <i>kraft</i> (LK)..... | 42 |
| 4.2 | Determinação da umidade e teor de cinzas da LK | 45 |
| 4.3 | Análise termogravimétrica (TGA) | 46 |
| 4.4 | Solubilidade da lignina <i>Kraft</i>..... | 47 |
| 4.5 | Avaliação da rampa de temperatura da pirólise lenta | 48 |
| 4.6 | Cálculo da área superficial (As) e do rendimento da pirólise | 51 |
| 4.7 | Otimização dos fatores (variáveis independentes) da pirólise lenta..... | 53 |
| 4.7.1 | Ajuste e obtenção do modelo matemático de superfície de resposta (RSM) de segunda ordem | 53 |
| 4.7.2 | Análise de variança (ANOVA) e diagrama de pareto..... | 55 |
| 4.7.3 | Efeitos principais dos fatores temperatura e tempo de pirólise sobre área superficial..... | 57 |
| 4.7.4 | Efeitos das interações entre os fatores temperatura e tempo de pirólises sobre área superficial | 58 |
| 4.7.5 | Análise do gráfico de superfície de resposta..... | 59 |
| 4.7.6 | Teste do caminho de subida mais íngreme (<i>path of steepest ascendant</i>)..... | 60 |
| 4.8 | Avaliação do potencial de adsorção de CO₂ dos biocarvões | 62 |
| 4.9 | Avaliação energética e desempenho adsorvente das amostras na produção de biocarvão para captura de CO₂ | 66 |
| 4.10 | Caracterização do biocarvão nas condições ótima de pirólise lenta (BP-16) | 68 |
| 4.10.1 | Análise elementar e teor de cinzas | 68 |
| 4.10.2 | Grupos funcionais por FTIR | 70 |
| 4.10.3 | Microscopia eletrônica de varredura..... | 71 |
| 5 | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 74 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| REFERÊNCIAS | 75 |
| APÊNDICE | 81 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

A crescente preocupação com os impactos ambientais causados pelas atividades industriais e do homem, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para mitigar a poluição e promover o uso eficiente de recursos naturais. Nesse contexto, a adsorção tem se destacado como uma das técnicas mais promissoras para a obtenção de materiais carbonáceos que podem ser utilizados na remoção de poluentes em efluentes líquidos e gasosos, devido à sua alta eficiência, baixo custo e viabilidade operacional. A busca por adsorventes eficientes e ambientalmente sustentáveis tem levado à exploração de materiais carbonáceos, especialmente o carvão ativado, que apresenta uma estrutura altamente porosa e elevada capacidade de adsorção (Dissanayake, 2020; Nascimento *et al.*, 2020).

O biocarvão ativado é um material carbonáceo amplamente utilizado em diversas aplicações, incluindo purificação de água, tratamento de efluentes industriais, remoção de gases tóxicos, captura de dióxido de carbono (CO_2), purificação de produtos químicos e até mesmo aplicações biomédicas e energéticas. Sua área superficial, combinada com a presença de microporos e mesoporos, torna-o um dos materiais mais eficientes para processos de adsorção. No entanto, a eficiência desse material está diretamente relacionada ao seu método de produção e ativação, que influencia significativamente suas características físico-químicas. (Cen *et al.*, 2019).

A ativação do carvão é um processo essencial para melhorar suas propriedades adsorptivas, permitindo o desenvolvimento de uma estrutura porosa otimizada para aplicações específicas. Esse processo pode ser realizado por diferentes metodologias, sendo as principais a ativação física e química. A ativação física, também chamada de ativação térmica, envolve a carbonização do material precursor seguida da exposição a gases ativantes, em temperaturas elevadas, esse método é considerado ambientalmente mais sustentável. (Fonseca; De Castro; Pereira, 2021)

Por outro lado, a ativação química ocorre através da impregnação do precursor com agentes químicos, como ácidos, sais, hidróxidos alcalinos entre outros agentes, seguida de um processo de carbonização em temperaturas mais baixas (400–800°C). Essa abordagem favorece o desenvolvimento de microporos e mesoporos. No entanto, a ativação química pode gerar

resíduos que requerem tratamento adequado, aumentando os custos e impactos ambientais do processo (Toledo; Almeida; D'Amélio, 2020).

Os diferentes materiais precursores utilizados na produção de carvão ativado também desempenham um papel crucial na determinação de suas propriedades finais. Nos últimos anos, a utilização de biomassa lignocelulósica como precursora para a produção de carvão ativado tem sido amplamente estudada devido à sua viabilidade econômica e ambiental. A lignina, um dos principais constituintes da biomassa vegetal e um subproduto da indústria de celulose e papel, representa uma matéria-prima promissora para a síntese de carvões ativados. Como uma macromolécula rica em estruturas aromáticas e funcionalizadas, a lignina apresenta elevado teor de carbono, o que a torna um excelente predecessor para a produção de adsorventes com alta eficiência na captura de poluentes (Shi *et al.*, 2020).

Além da importância da ativação do carvão na melhoria das propriedades adsorptivas, o reaproveitamento da lignina *Kraft* como matéria-prima para a produção de biocarvão reforça a adoção de estratégias baseadas na economia circular. O setor de papel e celulose gera anualmente milhões de toneladas de lignina, a maioria das quais é utilizada como combustível em caldeiras para geração de energia térmica. Entretanto, esse uso subestima o potencial desse biopolímero, que poderia ser convertido em materiais de alto valor agregado, como adsorventes avançados para controle ambiental (Avella *et al.*, 2023).

Por fim, a investigação detalhada da otimização do processo de pirólise lenta, bem como ativação do biocarvão obtido é importante para o avanço das tecnologias de adsorção e para o desenvolvimento de materiais inovadores aplicáveis em diversos setores industriais e ambientais. Dessa forma, este estudo visa unicamente em aprofundar o conhecimento sobre o processo de pirólise lenta da LK, investigando a influência dos parâmetros operacionais sobre a área superficial do material resultante. A lignina utilizada como matéria prima em esta pesquisa é um modelo de estudo.

1.1 Objetivos

Esta seção abordará os objetivos gerais e específicos acerca deste trabalho, descrevendo os passos que foram necessários para se chegar aos resultados.

1.1.1 Objetivo geral

Otimizar a pirólise lenta da lignina *Kraft* originária de espécies folhosas, para obtenção de biocarvão adsorvente de CO₂.

1.1.2 Objetivos específicos

Alguns objetivos específicos foram estabelecidos, como segue a seguir:

- Executar experimentos de pirólise lenta seguindo um planejamento experimental e determinar as condições ótimas para maximizar a área superficial do biocarvão.
- Determinar a área superficial dos biocarvões obtido.
- Caracterizar o biocarvão obtido nas condições ótimas na pirólise lenta, através das técnicas MEV/EDS, FTIR e CHNS.
- Comprovar a capacidade de adsorver CO₂ do biocarvão obtido nas condições ótimas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo faz um levantamento das pesquisas feitas sobre a matéria prima (lignina *Kraft*) em uso, a otimização do tratamento térmico (pirólise lenta), assim como do biocarvão obtido neste tratamento.

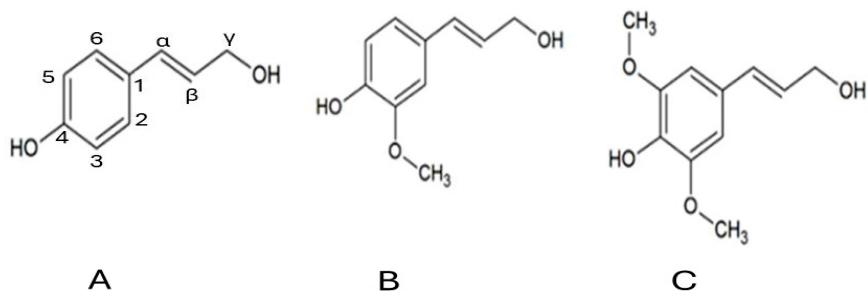
2.1 Lignina

A lignina é um biomaterial complexo que desempenha uma variedade de funções vitais nos tecidos, como de sustentação da maior parte das plantas. Devido à sua rigidez e resistência à decomposição, a lignina é essencial para o desenvolvimento das paredes celulares, especialmente na madeira e na sua casca e outros materiais vegetais (Taher *et al.*, 2023).

O isolamento da lignina da biomassa é um desafio, devido à ligação com a celulose e hemiceluloses formando um complexo lignina-carboidrato (LCC). A proporção de lignina é de cerca de 15 – 40 % (m/m) na madeira, enquanto muitas vezes é inferior a 15 % (m/m) em materiais herbáceos (Tribot *et al.*, 2019).

Segundo Souza (2020), no processo de lignificação biológica dos vegetais, a estrutura fenólica formada pelos álcoois precursores (Figura 1), é ligada entre si, dando origem a uma estrutura complexa e tridimensional formada por uma grande variedade de ligações, sendo as ligações éter β -O-4 (Figura 2), as mais abundantes em ligninas obtidas de madeiras.

FIGURA 1 - ÁLCOOIS PRECURSOIS:(A) ÁLCOOL P-CUMARÍLICO (UNIDADE H), (B)ÁLCOOL CONIFERÍLICO (UNIDADE G), (C) ÁLCOOL SINAPÍLICO (UNIDADE S)

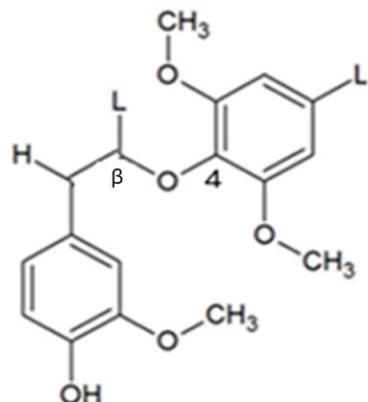


FONTE: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

A lignina presente em espécies folhosas contém uma mistura de guaiacila e siringila, entretanto as oriundas de coníferas têm níveis mais elevados de unidades guaiacil e baixos

níveis de p-hidroxifenil, as gramíneas compreendem unidades guaiacil, siringil e p-hidroxifenil. Em todos os tipos de biomassa, esses monômeros estão ligados entre si sem unidades repetitivas definidas (Souza *et al.*, 2020).

FIGURA 2 - LIGAÇÃO ÉTER β -O-4 PRINCIPAL EM UMA LIGNINA DE MADEIRA



FONTE: Adaptado de Souza *et al.* (2020).

2.2 Isolamento de ligninas técnicas

A lignina técnica é originada como um bioproduto de diferentes pré-tratamentos ou processos de separação onde biomassas lignocelulósica são usadas como matéria-prima. Dependendo do processo usado para obter a lignina técnica, suas propriedades químicas, como composição, massa molar e estrutura molecular, podem ser prejudicadas, gerando vários tipos de lignina, com diferentes tipos de aplicações em plataformas de biorrefinaria. (Kumar *et al.*, 2020).

A Figura 3, apresenta aparência física de diferentes ligninas técnicas obtidas dos principais processos comerciais para isolar e obtê-las, entre eles estão: processos *Kraft*, sulfito, soda e organosolv (escala piloto).

Dependendo do processo usado, uma significativa degradação e alteração da estrutura da lignina nativa pode ocorrer, com uma redução nas quantidades de grupos OH alifáticos, β - O - 4 e ligações β - β . Também é possível gerar produtos como ácidos carboxílicos, grupos hidroxila fenólicos e carbonila (Capanema e Balakshin, 2015).

FIGURA 3 - APARÊNCIA FÍSICA DA LIGNINA OBTIDA EM DIFERENTES MÉTODOS.

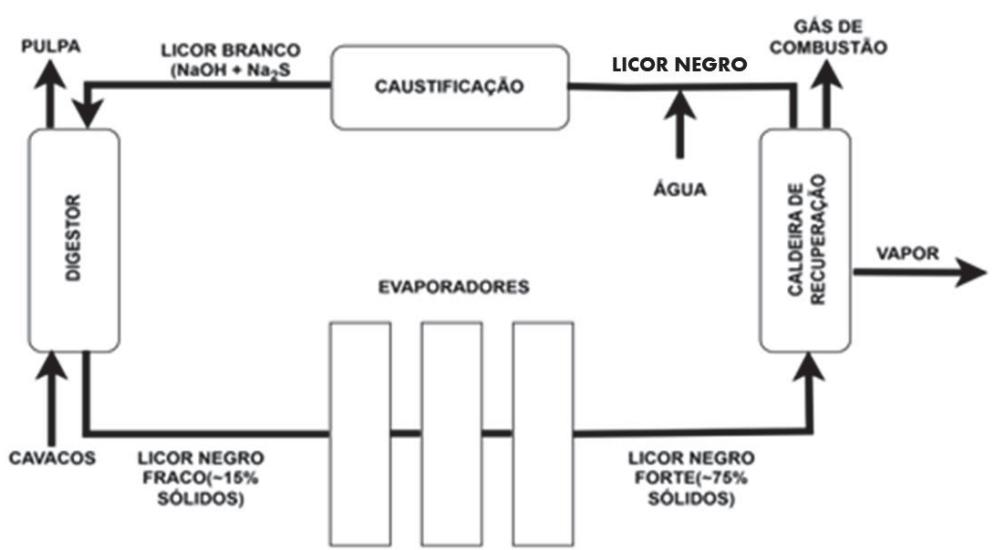


FONTE: Adaptado de Mathew *et al.* (2018).

2.3 Isolamento e purificação de lignina *Kraft*

O processo *Kraft* baseia-se na utilização de sulfeto e hidróxido de sódio que atuam na biomassa liberando fibras de celulose, e obtendo-se um líquido chamado licor negro (LN) com alta concentração de lignina. Neste processo, os polissacarídeos são seletivamente removidos, deixando a lignina como um resíduo sólido (Mathew *et al.*, 2018).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO PROCESSO KRAFT

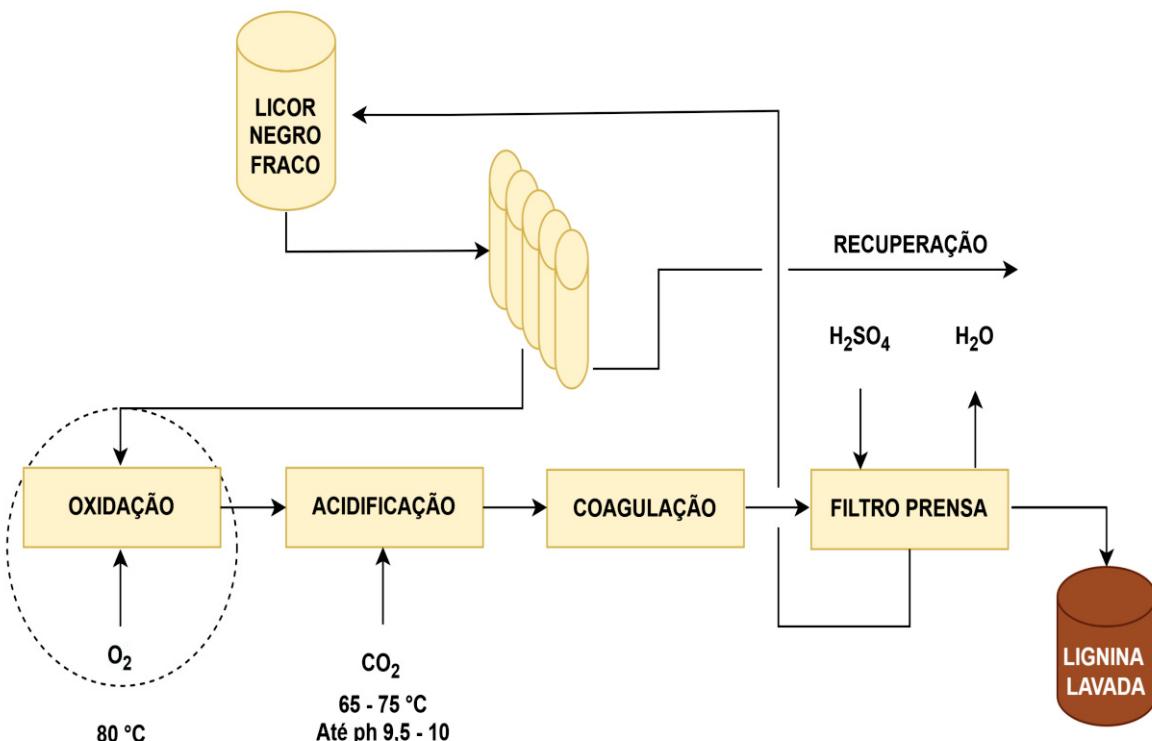


FONTE: Adaptado de Azadi *et al.* (2013).

Como se observa na figura 4, os evaporadores são os encarregados de concentrar o LN até um teor aproximado de 40 % de sólidos totais e uma posterior queima da fração orgânica desse material rico em lignina. O licor negro é utilizado como combustível nas caldeiras, gerando energia. Também pode ser uma matéria prima aproveitada na obtenção de outros produtos como, benzeno, xileno, tolueno bioplásticos, biocarvão entre outros (Jianfei *et al.*, 2020).

Os processos de purificação LignoBoost™ e LignoForceTM surgem para diminuir principalmente o teor de enxofre da lignina presente no LN.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ISOLAMENTO DE LIGNINAS UTILIZANDO A TÉCNICA LIGNOFORCE™



FONTE: Adaptado de Kouisini *et al.* (2016).

Segundo Kouisini *et al* (2012) e como se mostra na Figura 5, primeiramente é oxidado o licor negro utilizando oxigênio a 80 °C, sendo a principal diferença entre os processos de purificação mencionado anteriormente, seguido do processo de acidificação com dióxido carbono em faixa de 65 – 75 °C, diminuindo o pH até 9,5 – 10, formando assim uma lignina com aspecto coloidal sendo coagulada, filtrada e lavada uma primeira vez com solução diluída

de H₂SO₄ e outra com água, finalmente a lignina é comprimida e secada. Esta lignina *Kraft* possui pequeno teor de cinzas e carboidratos, contém grupos tiol alifáticos, baixa massa molar e alta dispersividade (Souza *et al.*, 2020).

2.4 Valorização e mercado global de ligninas

Nas últimas décadas, a valorização da lignina emergiu como uma estratégia-chave no contexto da bioeconomia e da biorrefinaria, buscando transformar esse coproduto em materiais de alto valor agregado, como bioplásticos, resinas, aditivos para concreto, antioxidantes, materiais de carbono, e adsorventes para remediação ambiental (Schmidt *et al.*, 2023).

Tecnologias como a pirólise, oxidação seletiva e despolimerização catalítica têm sido amplamente estudadas para converter a lignina em compostos fenólicos e outras moléculas plataforma (Sutton *et al.*, 2021).

Há muito tempo é relatado que a lignina exerce função antioxidant devido à presença de estrutura polifenólica que contém grupos funcionais carboxila e hidroxila (Liu *et al.*, 2020).

A vanilina a qual é utilizada como aromatizante nas indústrias alimentícia e farmacêutica é uma das substâncias químicas obtidas a partir da lignina. (Ahmad; Pant, 2018). Por exemplo, mediante a oxidação da lignina *Kraft* de folhosas com oxigênio molecular, pode-se produzir o siringaldeído, que é material de partida para a síntese de 3,4,5-trimetoxibenzaldeído, utilizado na síntese de compostos com diversas atividades biológicas, como antitumoral, antiviral, antifúngico, antibacteriano e anti-inflamatório. (Mathew *et al.*, 2018).

Através da pirólise da lignina pode-se obter o bio-BTX, que é uma combinação de benzeno, tolueno e xileno de origem renovável, este pode ser utilizado, como aditivo na gasolina, como solvente orgânico entre outros (Huang *et al.*, 2020; Huang *et al.* 2021).

No processo da pirólise se obtém biocarvão o qual pode ser modificado e utilizado como biofertilizante, suporte catalítico, adsorvente, também pode enriquecer o teor de carbono no solo (Wang *et al.*, 2020)

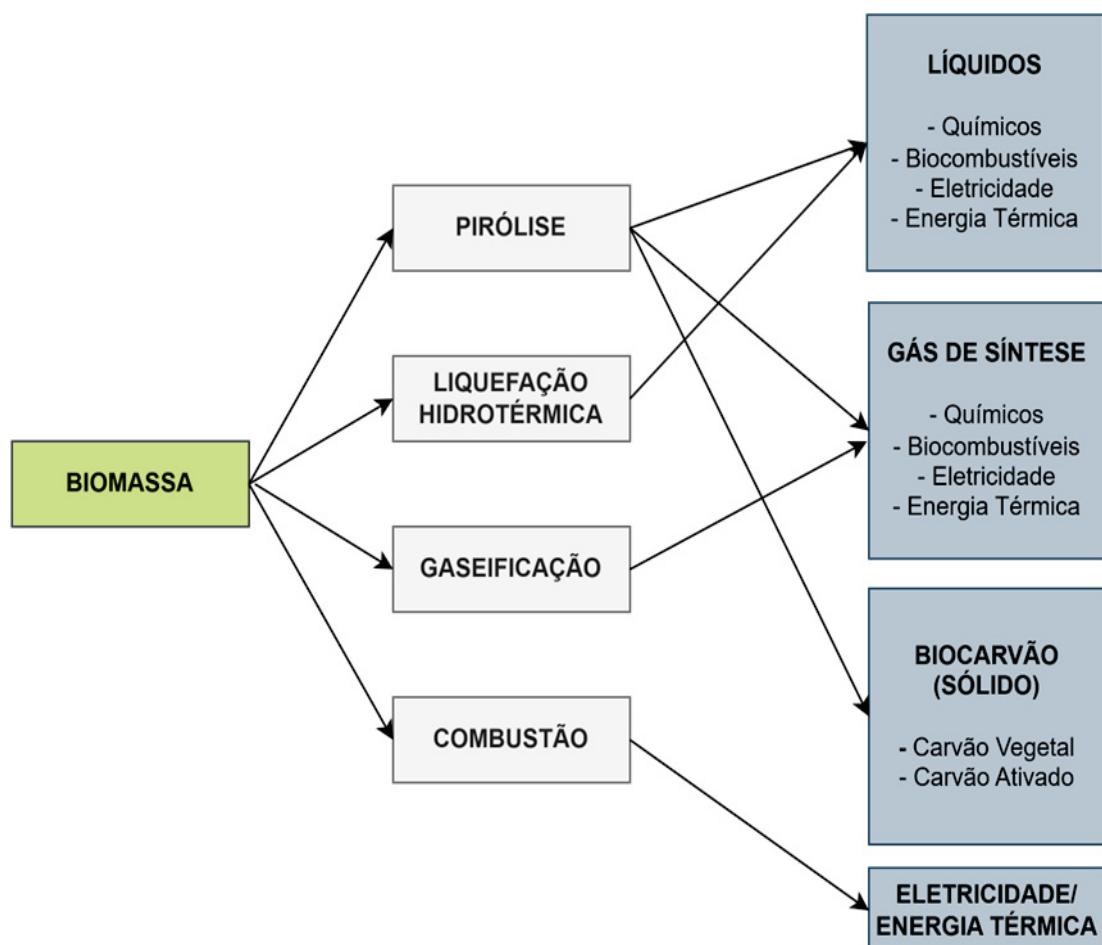
Dentro dos tipos de ligninas técnicas comerciais os lignosulfonatos predominam com quase 80 % do mercado (Dessbessell *et al.*, 2020). Desde o ponto de vista de preços a lignina obtida por o método organosolv são as que apresentam valores mais elevados. (Suota *et al.*, 2021a).

A fábrica de lignina pioneira no Brasil foi fundada pela Suzano, sendo a primeira certificada do mundo que utiliza como matéria prima eucalipto chegando a uma capacidade de produção de 20000 t/ano. (Suzano ECOLIG, 2023; Dessbessell *et al.*, 2020).

2.5 Conversão termoquímica da biomassa

A biomassa pode ser submetida a um condicionamento térmico, sob atmosfera controlada, existindo vários processos que por vezes estão associados a processos químicos, os quais permitem a conversão destes subprodutos em outros de maior interesse e de valor agregado.

FIGURA 6 - PRINCIPAIS PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE PROCESSAMENTO DA BIOMASSA



FONTE: Adaptado de Tagomori (2021).

Como se observa na Figura 6, temos vários processos de conversão térmica da biomassa os quais são a combustão, a pirólise, a gaseificação e a liquefação, mediante os quais a biomassa pode ser modificada quimicamente. Estes processos empregam calor para sua transformação e são definidos por um conjunto de tecnologias que tem como vantagem a adequabilidade a diferentes tipos de matérias primas e condições operacionais (Kumar *et al.*, 2020; Mishra *et al.*, 2023).

Estes processos frequentemente, levam mais de uma etapa que ocorrem em equipamentos que permitem: primeiro um condicionamento térmico, em condições controladas de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência a temperatura fixa; segundo uma atmosfera controlada em termos de composição (ex. atmosfera inerte, oxidante ou redutora); por último, pode-se adicionar agentes químicos específicos que vão desencadear os processos de ativação. Os equipamentos mais comuns são as autoclaves e os fornos, ou ambos com configurações diversas. (Matos e Bernardo, 2022)

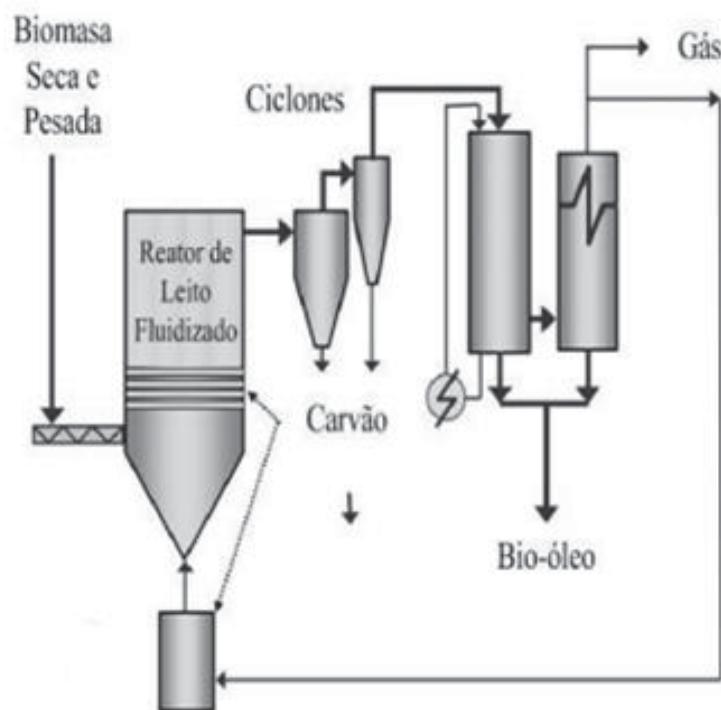
Entre os processos térmicos temos a combustão o qual opera de forma exotérmica onde a biomassa é oxidada e a energia é transformada em calor (Kumar *et al.*, 2020). Segundo Zhang e Zhang (2019), a torrefação trabalha sob atmosfera inerte em temperaturas entre 200 e 300 °C e preferentemente a baixas taxas de aquecimento. A liquefação também é favorecida quando se trabalha a baixas taxas de aquecimento, mas neste caso em temperaturas entre 280 a 370 °C e em altas pressões 4 – 22 MPa. A gasificação também é outro processo exotérmico com a diferença que trabalha em temperaturas elevadas 800 – 1100 °C onde a matéria prima é convertida em combustível gasoso (Figueirêdo *et al.*, 2022).

Por último temos a pirólise que é um processo endotérmico que opera em ausência parcial ou total de oxigênio onde pode se adequar a diferentes tipos de matérias primas e condições operacionais (Mishra *et al.*, 2023). Este processo apresenta vários estágios térmicos para decompor a biomassa um primeiro estágio (secado inicial) a temperaturas menores de 200 °C onde ocorre a eliminação da umidade livre sem alteração química da biomassa, depois a temperaturas entre 200 – 400 °C, começa a degradação térmica, ocorrendo a ruptura das ligações químicas da celulosa, hemicelulose e lignina, liberando-se substâncias voláteis e formando biocarvão, a temperaturas por cima de 400 °C dá início à formação de estruturas carbonáceas estáveis no biocarvão, reduzindo compostos voláteis residuais (Wang *et al.*, 2023).

2.5.1 Pirólise

O processo termoquímico de pirólise pode ser classificado sob diversos critérios. Segundo Da Silva Mote (2015), as principais modalidades são a pirólise lenta (ou convencional), a rápida e a ultrarrápida. Tais categorias destacam-se pela versatilidade em operar com diferentes matérias-primas e condições operacionais (Kumar *et al.*, 2023). Além disso, a pirólise diferencia-se de outros processos termoquímicos por sua capacidade de gerar simultaneamente energia nas formas líquida (bio-óleo), sólida (biocarvão) e gasosa. Enquanto a pirólise rápida prioriza a produção de bio-óleo por meio de elevadas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência a modalidade ultrarrápida opera sob condições ainda mais intensas de temperatura e rapidez térmica (Da Silva Mote *et al.*, 2015).

FIGURA 7 - FLUXOGRAMA GENÉRICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.



FONTE: Adaptado de Bridgwater (2012).

A Figura 7, apresenta o fluxograma genérico do processo de pirólise, neste processo termoquímico é utilizado um reator de pirólise para converter a biomassa em bioproductos como biocarvão, bio-óleo e gases. O processo de separação das partículas sólidas (biocarvão) dos

vapores gerados no processo ocorre nos ciclones e coletado para aplicações como adsorvente ou combustível sólido. Os vapores passam por um sistema de condensação, onde são resfriados para formar bio-óleo como combustível ou matéria-prima para a produção de produtos químicos. Uma fração dos produtos gasosos, não se condensa e pode ser utilizada para gerar energia térmica ou elétrica. Este sistema de pirólise é eficiente para a conversão de biomassa em produtos de valor agregado, contribuindo para soluções sustentáveis na indústria energética e química (Bridgwater, 2012).

2.5.2 Pirólise lenta

A pirólise lenta é um processo termoquímico de decomposição de matéria orgânica na ausência ou com quantidade muito limitada de oxigênio evitando a combustão, conduzido em taxas de aquecimento reduzidas e com tempos de residência prolongados, geralmente variando de minutos a várias horas, promovendo maior carbonização e maior rendimento de biocarvão (30 a 50 % da biomassa inicial). Nessas condições, favorece-se a degradação térmica controlada dos constituintes lignocelulosicos ou de resíduos orgânicos, promovendo a formação predominante de biocarvão, em detrimento da geração de frações líquidas (bio-óleo) e gasosas. (Tan *et al.*, 2021)

O processo envolve uma sequência de reações físico-químicas como a desidratação, quebra de cadeias poliméricas e condensação de vapores que resultam na concentração de carbono na matriz sólida e na formação de uma estrutura porosa.

A pirólise lenta é amplamente utilizada para valorização de biomassa e resíduos industriais, devido à sua capacidade de produzir um material sólido de elevada estabilidade química, boa resistência à degradação e propriedades ajustáveis conforme as condições de processo como temperatura final, taxa de aquecimento, atmosfera de reação e tempo de residência. (Fan *et al.*, 2022)

No contexto ambiental e industrial, o biocarvão obtido por pirólise lenta pode ser aplicado como adsorvente, condicionador do solo, precursor para materiais ativados ou suporte catalítico, sendo que as características finais como área superficial, distribuição de tamanho de poros e composição química, estão diretamente relacionadas aos parâmetros operacionais empregados. (Wang *et al.*, 2020)

2.5.3 Aplicações e principais produtos da pirólise lenta

O processo da pirólise lenta apresenta diversas aplicações a mais importante é a produção de biocarvão o qual oferece diferentes usos como na agricultura para a melhora da capacidade catiônica, aumento do pH e maior retenção de água em solos ácidos, ensaios com lodo biológico demonstram que adições entre 2,5 e 10 % de biocarvão aumentaram o pH e retenção de água. (Vilas-Boas *et al.*, 2021).

Devido à elevada área superficial e à presença de grupos funcionais ativos, o biocarvão obtido por pirólise lenta tem se mostrado eficaz na adsorção de metais pesados, corantes e compostos orgânicos presentes em efluentes líquidos e solos contaminados (WST, 2024).

O biocarvão também é empregado como reforço em matrizes poliméricas, melhorando propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, como fonte de carbono para eletrodos e materiais avançados, sendo usado na fabricação de baterias e supercapacitores, o gás liberado pode ser utilizado para cogeração de energia. Embora o objetivo principal da pirólise lenta seja a produção de biocarvão, os coprodutos gasosos e líquidos (bio-óleo e gás de pirólise) podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para síntese de produtos químicos (MDPI, 2025).

I. Biocarvão

O biocarvão é um material poroso com propriedades estáveis, boas propriedades bioquímicas e estabilidade térmica e uma grande área superficial é o produto sólido obtido na pirólise de diversas biomassas residuais (exemplo, resíduos agrícolas e florestais, lodos de esgoto, resíduos alimentares etc.) apresentando quase 70 % em massa de carbono, a fração restante é de outros elementos originários do material de origem bem como cinzas, considerado um substituto eficaz do carvão ativado comercial (Leng *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020)

Também pode ser utilizado na remediação de solos contaminantes, no tratamento de águas residuais, como filtro natural para a remoção de drogas, pesticidas e antibióticos (Mishra *et al.*, 2023). Todas estas aplicações do biocarvão estão relacionadas com seu caráter adsorvente que em ocasiões tem que ser melhorado por meio da ativação.

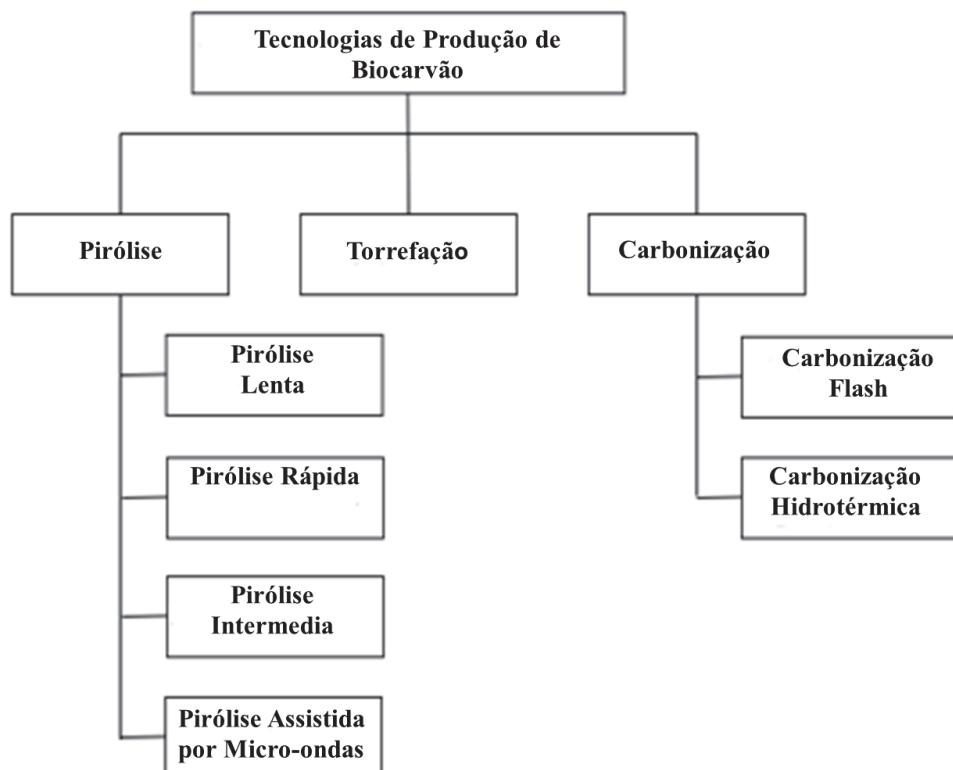
A ativação do biocarvão pode aumentar a área superficial e assim melhorar a eficiência na redução da concentração de contaminantes biodisponíveis. Essa ativação pode ser realizada

usando ativação térmica (torrefação), química (impregnação magnética, ácida ou básica). (Yek *et al.*, 2020)

Tratamentos físicos como a moagem e a densificação minimizam a perda de material durante o processo de pirólise. Essa redução na perda de massa é atribuída à desestruturação mecânica e ao estresse térmico impostos ao material, que modificam a topografia superficial da biomassa. Consequentemente, a redução granulométrica e o aumento da área superficial favorecem a transferência de calor, resultando em uma conversão pirolítica mais eficiente (Cherpozat *et al.*, 2019).

A Figura 8 representa o diagrama das tecnologias de produção de biocarvão, mostrando diferentes processos térmicos utilizados para sua obtenção, variando conforme as condições do processo e os produtos desejados.

FIGURA 8 - VÁRIAS TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO



FONTE: Adaptado de Safarian (2023).

Cada método tem suas vantagens e aplicações específicas, seja para geração de energia, remediação ambiental ou outras finalidades industriais. (Safarian, 2023).

II. Bio-óleo

O bio-óleo é outro dos produtos que se obtém na pirólise o qual pode-se utilizar baseando-se no seu poder calorífico como combustível de baixa qualidade em caldeiras e como matéria-prima para produtos químicos de alto valor agregado (Hu e Gholizadeh, 2020). No entanto, apresenta algumas limitações, como a complexidade composicional e a baixa estabilidade, que têm efeitos adversos na sua utilização subsequente (Zhu *et al.*, 2022).

Estudos anteriores mostraram que o bio-óleo pode formar duas fases, uma leve e outra pesada (Ma *et al.*, 2018). A fase leve contém grandes quantidades de água e ácidos orgânicos e pode ser usado para pré-tratamento de lixiviação de biomassa (Cen *et al.*, 2019). Enquanto a fase pesada tem alto valor calorífico e pode ser usado como combustível líquido ou para a preparação de materiais de carbono (Chen *et al.*, 2022). Portanto, é necessário utilizar o bio-óleo leve e pesado separadamente com base em suas características únicas.

III. Gás de pirólise

O gás de pirólise é principalmente uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, mas também contém metano, dióxido de carbono, entre outros compostos orgânicos voláteis de baixa massa molecular. O valor de aquecimento do gás de síntese da pirólise é baixo em comparação ao do gás natural. No entanto, o gás de pirólise pode ser queimado para produzir energia térmica para várias aplicações, como secagem e geração de eletricidade, na Tabela 1 está a composição do gás de pirólise.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DO GÁS DE PIRÓLISE

| Espécie Gasosa | Vol. (%) | Massa (%) |
|-------------------------------|---------------------|----------------------|
| H ₂ | 10,0 | 0,73 |
| CO | 12,7 | 12,9 |
| CH ₄ | 3,7 | 2,14 |
| CO ₂ | 16,7 | 26,6 |
| C ₂ H ₄ | 0,5 | 0,51 |
| TOTAL | 100 | 100 |

FONTE: Adaptado de Sordi (2016).

Um uso provável do gás de pirólise produzido por meio da pirólise de biomassa para pequenos e grandes volumes será gerar o calor e a eletricidade necessários para utilizar no próprio processo da pirólise. (Sikarwar *et al.*, 2016)

2.6 Adsorção

A contaminação química da água, da terra e do ar a partir de diversos poluentes como substâncias orgânicos e inorgânicos, metais tóxicos, BTEX, ânions, entre outros poluentes, levou a necessidade de desenvolver e pesquisar em tecnologias que foram capazes de remover esses poluentes encontrados principalmente em resíduos líquidos e gasosos. Os poluentes antes mencionados, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica e de tratamento físico-químicos. O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual moléculas de um fluido (gás ou líquido) se acumulam na superfície de um sólido ou líquido, formando uma camada adsorvida. Esse processo ocorre devido a interações físicas ou químicas entre o adsorvato (substância adsorvida) e o adsorvente (material que adsorve) (Nascimento *et al.*, 2020).

2.6.1 Aspectos importantes da adsorção

Entre os tipos de adsorção se encontra a física (fissorção) a qual baseia-se em forças de van der Waals ocorrendo em temperaturas baixas sendo um processo reversível. Outro tipo de adsorção é a química (quimissorção) onde estão envolvidas ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, geralmente é irreversível e ocorre a temperaturas elevadas (De Oliveira *et al.*, 2020).

Existem vários tipos de isotermas de adsorção, sendo as mais utilizadas: isotermas de Langmuir e Freundlich. As isotermas de Langmuir assumem uma adsorção em monocamada em sítios ativos homogêneos distribuídos na superfície do sólido. As isotermas de Freundlich, a adsorção é representada em superfícies heterogêneas e em múltiplas camadas, entre tanto a isotermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) é muito utilizada na caracterização de áreas superficiais de materiais porosos e explica a adsorção em múltiplas camadas (Moreira *et al.*, 2016).

Quando se aborda sobre a cinética da adsorção, tem-se em conta o tipo de modelo, se estamos em presença de modelos de pseudo-primeira ordem se considera que a taxa de adsorção depende da diferença que existe entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida no tempo. No pseudo-segunda ordem a taxa adsorvida é proporcional ao quadrado a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida no tempo (Santana *et al.*, 2020).

Entre os fatores que podem afeitar a adsorção está área superficial do adsorvente, materiais porosos têm maior capacidade de adsorção. A temperatura também afeta ao processo de adsorção, quando se trabalha a baixas temperaturas favorece à fisissorção, enquanto o comportamento favorável ou não, pode variar se estamos em presença da quimissorção. Por último temos a força iônica onde a presença de outras substâncias pode competir pelos sítios de adsorção deste modo se desfavorece o processo (Moreira *et al.*, 2016).

A tecnologia de adsorção tem várias aplicações, como no tratamento de efluentes removendo poluentes tais como metais pesados, corantes, compostos orgânicos entre outros, na purificação de gases, principalmente na captura de CO₂. Na catálise heterogênea adsorvendo reagentes que se encontram na superfície do catalisador para promover reações químicas. Se usa na cromatografia e processos industriais para separar e purificar compostos químicos (Santana *et al.*, 2020).

2.6.2 Adsorção de CO₂

A adsorção é uma técnica amplamente utilizada para a captura de CO₂. Nesse processo, o fluxo gasoso atravessa um leito estacionário de material adsorvente, onde o dióxido de carbono é retido na superfície até que o leito atinja sua capacidade máxima. A eficiência desse mecanismo é influenciada por fatores como vazão do gás, temperatura, pressão e as propriedades intrínsecas do material utilizado (Dissanayake *et al.*, 2020).

Os adsorventes de CO₂ devem apresentar propriedades específicas, elevada área superficial, que proporciona sítios ativos capazes de adsorver preferencialmente o CO₂ em misturas gasosas. Além da seletividade, é fundamental que o material possua estabilidade térmica e química para manter sua integridade estrutural sob condições operacionais. Outro ponto crucial é a regenerabilidade, permitindo que o adsorvente seja reutilizado após a dessorção do gás (Mamaghani; Hawboldt; Macquarrie, 2023).

Diversos materiais, como carvões ativados, zeólitas, hidrotalcitas e estruturas metal-órgânicas (MOFs), têm sido estudados devido às suas características favoráveis. Dentre as principais tecnologias de captura de CO₂, destacam-se a absorção química, a adsorção por sólidos, a separação por membranas e a separação criogênica (Jiang *et al.*, 2023).

As grandes vantagens desse processo incluem o consumo energético competitivo e a versatilidade operacional em amplas faixas de temperatura e pressão, além da facilidade de regeneração do adsorvente (Dissanayake *et al.*, 2020). Em certos casos, a capacidade de adsorção de biocarvões pode ser otimizada mediante o aumento da alcalinidade de sua superfície. A incorporação de elementos alcalinos e alcalino-terrosos como (Ca, Mg, K e Na) eleva a afinidade do material pelo CO₂, potencializada pelo caráter ácido do gás (Guo *et al.*, 2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

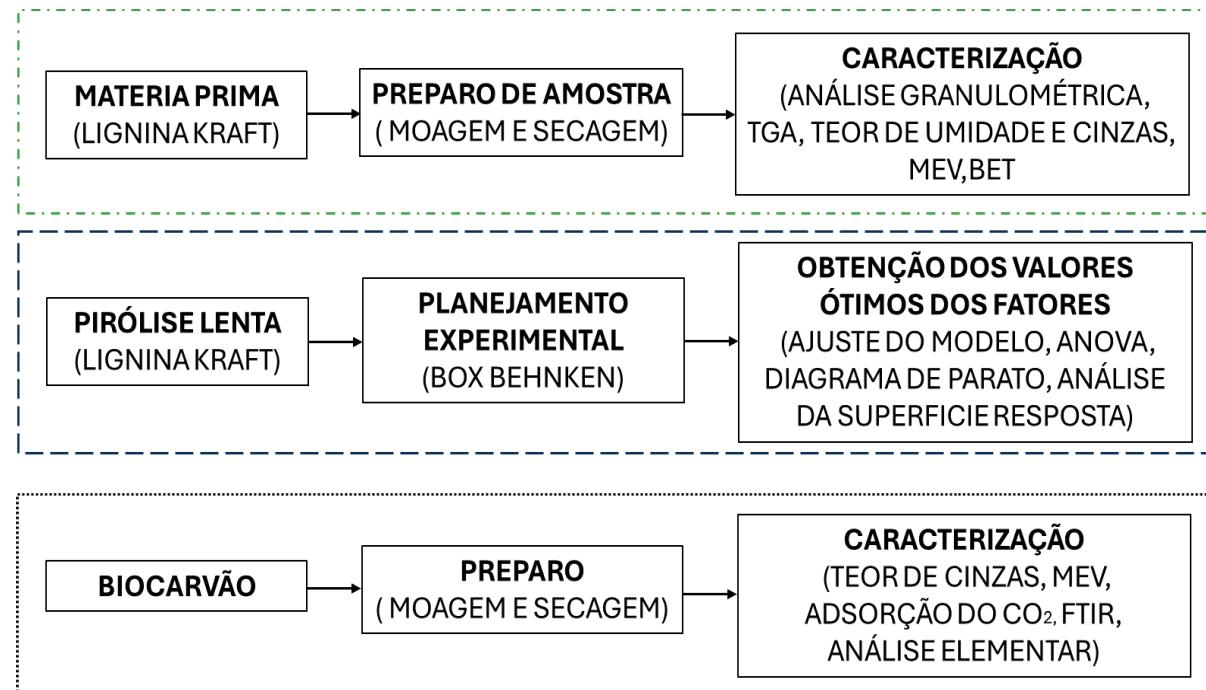
Neste item, apresentam-se os procedimentos experimentais realizados durante o desenvolvimento da pesquisa, os quais foram divididos em etapas distintas.

A primeira etapa consistiu na caracterização da lignina *Kraft*, oriunda de espécies folhosas. Foram realizadas análises de determinação granulométrica, termogravimetria (TGA), teores de umidade e cinzas, além das análises elementar e estrutural.

A segunda etapa da pesquisa experimental focou na otimização do processo termoquímico de pirólise lenta. Para determinar os parâmetros ideais, utilizou-se um planejamento experimental do tipo Superfície de Resposta (MSR). Posteriormente, realizou-se a caracterização do biocarvão obtido nas condições otimizadas, bem como a avaliação do seu potencial como material adsorvente.

Nesta seção, também são detalhados os materiais utilizados, os equipamentos empregados e as metodologias aplicadas em todas as análises laboratoriais. A Figura 9 ilustra de forma resumida as principais etapas deste estudo.

FIGURA 9 - DIAGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO PROJETO



FONTE: Própria do autor (2025).

3.1 Materiais

A lignina utilizada nesse estudo foi cedida pela FPInnovations (Pointe-Claire, QC, Canadá) e foi extraída combinando os processos *Kraft* e LignoForce™, isolada do licor negro de madeira de álamo (*Populus* sp.). Os principais reagentes utilizados foram: hexano (P.A. Synth), clorofórmio (P.A., Merck), acetonitrila (P.A., Merck), metanol (P.A., Neon), etanol (P.A. Synth), acetato de etila (P.A. Synth), acetona (P.A. Synth).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo das amostras

A lignina foi triturada em um moinho de facas (tipo Willye) com uma rotação fixa do motor de 1730 rpm (Modelo CE-430/MINI). O objetivo deste processo de moagem é padronizar o processo, foram moídos 250 g por um minuto e acatando os parâmetros operacionais do moinho, este processo foi repetido até atingir a massa total de 1500 g (base seca) de amostra.

3.2.2 Análise granulométrica

Esta análise foi realizada segundo a norma NBR NM 248 (ABNT, 2003). As peneiras utilizadas foram de 9, 14, 20, 60, 100 e 200 mesh. Utilizou-se em cada ensaio a massa definida pela norma, para agregados com dimensões máximas nominais de até 4,75 mm é necessária uma massa mínima de 300 g de amostras por ensaio. Os experimentos ocorreram em uma mesa vibratória (Produtest), sob agitação constante, até que não existisse evasão de material entre as peneiras, este processo foi realizado em triplicata.

3.2.3 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada em um analisador elementar modelo 2400 Série II (PerkinElmer), disponível no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). O método consiste na combustão completa da amostra em atmosfera controlada, convertendo o carbono a dióxido de carbono (CO₂), o hidrogênio a

vapor de água (H_2O) e o nitrogênio a gás molecular (N_2) ou óxidos de nitrogênio (NO_x). (Liu *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2021).

$$\%O = 100 - \%C - \%N - \%H - \%Cinhas \quad \text{Eq. 1}$$

3.2.4 Determinação do teor de umidade e cinzas

O teor de umidade da amostra de lignina foi determinado de acordo com o “*Standard Method, LAP001*” (Sluiter *et al.*, 2008). Este método é baseado na diferença de massa por volatilização, onde o cadinho com tampa é levado a massa constante. Neste ensaio utilizam-se aproximadamente 1 g de amostra em balança analítica (Shimadzu AUY-220 com precisão de 0,1 mg). Realiza-se por triplicata a uma temperatura de 105 °C em estufa por 24 h e resfriando em dessecador por 1 h, este procedimento foi repetido até obter duas pesadas consecutivas com uma diferença entre elas de 0,2 mg ou menos. O teor de umidade foi calculado através das equações seguintes:

$$\% \text{ Sólidos Totais} = \frac{\text{Massa}_{(\text{Cadinho+amostra})} - \text{Massa}_{(\text{Cadinho})}}{\text{Massa}_{(\text{Amostra})}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\% \text{ Umidade} = 100 - \% \text{ Sólidos Totais} \quad \text{Eq. 3}$$

O teor de cinzas foi determinado seguindo o procedimento normatizado “*Standard Method LAP-005*”. Assim como na determinação da umidade, este método baseia-se na diferença de massa após a volatilização da matéria orgânica.

As análises foram realizadas em triplicata. Previamente, os cadinhos com tampas foram tratados em mufla a 550 ± 25 °C por uma hora. Para o ensaio, utilizou-se entre 0,5 e 1,0 g de amostra seca (livre de umidade), a qual foi inserida na mufla à temperatura de 575 ± 25 °C por um período mínimo de três horas. Para matérias-primas com teor de cinzas superior a 5%, recomenda-se um tempo de permanência de 24 horas.

Após o aquecimento, os cadinhos foram resfriados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. O processo de aquecimento e resfriamento foi repetido em ciclos de uma hora até que a variação de massa fosse inferior a 0,3 mg, caracterizando peso constante. Por

fim, a porcentagem de cinzas foi calculada em relação ao peso inicial da amostra, conforme indicado na equação 3.4

$$\% \text{ Cinzas} = \left(\frac{\text{Massa}_{(\text{Cinhas})}}{\text{Massa}_{(\text{Amostra})}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 4}$$

$$\text{Massa Cinzas} = (\text{Massa}_{(\text{Cadinho+cinhas})} - \text{Massa}_{(\text{Cadinho})})_{\text{depois}} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\text{Massa}_{(\text{Amostra})} = \text{Massa inicial da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C}$$

3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Para esta análise foram empregados cadinhos de alumina e aproximadamente 5 mg de amostra. Os ensaios aconteceram de 25 °C a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com um fluxo de 50 mL/min tanto em atmosfera inerte (N_2) como em oxidante (ar sintético). A análise será realizada um analisador Netzsch STA 449F3 disponível na Central Analítica do Departamento de Química da UFPR.

3.2.6 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) serão registrados em espectrofotômetro no modo transmitância, utilizando uma massa de 150 mg de pastilhas de KBr por cada 1,5 mg de amostra. Os espectros serão coletados com 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} na resolução de 4 cm^{-1} , conforme sugerido por Stevenson (1994).

3.2.7 Solubilidade

A solubilidade das ligninas foi testada a 24 °C nos solventes: hexano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, metanol, etanol, acetonitrila e água. A 10 mL de solvente foram adicionados 100 mg de lignina seca e a suspensão permaneceu sob agitação magnética por 10 min. As misturas foram filtradas a vácuo em cadinhos filtrantes de porosidade média protegidos com filtro de fibra de vidro, previamente tarados, e em seguida levadas à estufa por 4 h a 50 °C.

A fração solúvel da lignina foi calculada por diferença entre a massa inicial e a massa da fração insolúvel. Já o percentual de solubilidade foi determinado pela razão entre a fração solúvel e a massa seca inicial empregada no ensaio (Sameni; Krigsttin; Sain, 2017).

3.2.8 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A morfologia e o aspecto superficial das amostras (biocarvão) foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, modelo VEGA3 LMU), disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (Curitiba, Brasil). As amostras foram fixadas em suportes utilizando fita de cobre. As imagens foram coletadas em pontos distintos, através de um feixe de elétrons com voltagem de 15 kV.

3.3 Sistema de pirólise lenta

Para os ensaios de pirólise, utilizou-se um forno mufla (EDG, Modelo F-7000 10 P), cadinho de cerâmica e o sistema de injeção de nitrogênio (N_2), como se observa na Figura 10. Em cada experimento, foram pirolisados 30 g de lignina *Kraft*, seguindo as condições de temperatura, tempo e taxa de aquecimento estabelecidas no planejamento experimental. A vazão de N_2 foi mantida constante em todos os ensaios.

FIGURA 10 - SISTEMA COMPLETO DO PROCESSO DA PIRÓLISE LENTA, FORNO MUFLA E SISTEMA DE INJEÇÃO DE N_2 (A) E CADINHO DE CERÁMICA (B)



FONTE: O autor (2024).

As condições específicas de pirólise para cada unidade experimental estão detalhadas no item 3.3.2. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfases (GPMIn), pertencente ao Departamento de Química.

3.3.1 Avaliação da rampa de temperatura

Com o objetivo de conhecer o comportamento do forno mufla (EDG Modelo F-7000 10 P), tanto no aquecimento, como no resfriamento e assim saber o tempo que demora nas diferentes temperaturas de pirólises, foi necessário determinar as respectivas rampas, em ambos os casos primeiramente foi realizado com o forno vazio. No período de aquecimento a temperatura foi registrada cada 5 minutos, entretanto no período de resfriamento foi cada 15 minutos devido que é um processo muito mais lento. Com todos os dados construísse as rampas utilizando o *software Microsoft Excel®* (versão 2303 Build 16.0.16227.20202).

3.3.2 Planejamento experimental da pirólise lenta

Foi utilizado um desenho experimental de superfície resposta (*Box Behnken*) com 3 fatores (variáveis independentes), taxa de aquecimento (T.A), temperatura (T) e tempo de pirólise (t), as quais são variáveis contínuas e uma variável resposta (variável dependente) área superficial (As), para um total de 15 experimentos, incluindo 3 pontos centrais. Para evitar a influência de variáveis externas os experimentos serão executados de forma aleatória. Foi utilizado o *software estatístico Statgraphics Centurion Version 19.6.05*.

A obtenção do planejamento experimental apresentado na Tabela 2 seguiu o roteiro sistemático descrito abaixo:

- I. Definição do Escopo: No assistente de DOE (*Design of Experimental*), definiu-se a área superficial como variável resposta e a taxa de aquecimento, temperatura e tempo como fatores contínuos.
- II. Seleção do Modelo: Optou-se pelo delineamento de superfície de resposta *Box-Behnken*, configurando-se 3 pontos centrais para garantir a reproduzibilidade dos dados.

- III. Geração da Matriz Experimental: O software gerou uma matriz de 15 corridas em ordem aleatória (*randomized*), combinando os níveis: baixo, médio e alto de cada fator.
- IV. Execução e Coleta: Os experimentos foram conduzidos conforme as condições estabelecidas na matriz, e os valores de área superficial obtidos foram inseridos no banco de dados do programa.
- V. Análise Estatística: Realizou-se o ajuste do modelo quadrático, verificando-se a significância estatística dos efeitos principais e das interações através da ANOVA e dos gráficos de superfície de resposta.

TABELA 2 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL *BOX BEHNKEN*

| No. Exp. | Corridas | T(°C) | | t (min.) | T.A (°C/min.) | As (m ² /g) |
|----------|----------|-------|-----|----------|---------------|------------------------|
| | | X1 | X2 | X3 | Y1 | |
| 1 | 12 | 400 | 60 | 20 | - | |
| 2 | 9 | 500 | 60 | 15 | - | |
| 3 | 5 | 400 | 240 | 20 | - | |
| 4 | 10 | 500 | 240 | 15 | - | |
| 5 | 2 | 300 | 150 | 20 | - | |
| 6 | 11 | 400 | 60 | 10 | - | |
| 7 | 4 | 400 | 240 | 10 | - | |
| 8 | 7 | 300 | 60 | 15 | - | |
| 9 | 6 | 300 | 240 | 15 | - | |
| 10 | 1 | 500 | 150 | 20 | - | |
| 11 | 3 | 500 | 150 | 10 | - | |
| 12 | 8 | 300 | 150 | 10 | - | |
| 13 | 13 | 400 | 150 | 15 | - | |
| 14 | 14 | 400 | 150 | 15 | - | |
| 15 | 15 | 400 | 150 | 15 | - | |

FONTE: O autor (2024).

3.4 Caracterização da amostra do biocarvão

3.4.1 Determinação da área de superficial

A obtenção das isotermas foi realizada por meio da técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K (- 196,15 °C), utilizando um analisador (Nova 2000e da Quantachrome), disponível no laboratório pertencente ao GPMIn, o qual emprega o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), permitindo a determinação e cálculo da área superficial específica através do modelo com o mesmo nome e o diâmetro médio dos poros foi determinado pelo modelo Barrett, Joyner e Halenda (BJH.). Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas a 105 °C em estufa por 24 h, com o objetivo de eliminar toda a umidade e espécies voláteis adsorvidas na superfície do material que afeitem ao processo de adsorção-dessorção.

3.4.2 Cálculo da área superficial a partir dos dados experimentais.

O cálculo da área superficial através do modelo B.E.T., tem como objetivo realizar a correção da mesma fornecida pelo equipamento, utilizou-se a seguinte metodologia e condições padrão de temperatura (273,15 K) e pressão (1,01x10⁵ Pa).

Passos a seguir para determinar matematicamente área superficial (As) a partir dos dados experimentais:

- I. Conversão de unidade do volume de (cm³/g) para (m³/g).
- II. Calcular o coeficiente de BET:

$$\text{Coef.}_{\text{BET}} = \frac{P/P_0}{(V_m * (1 - P/P_0))} \quad \text{Eq. 6}$$

- III. Construir o gráfico de (P/P₀) vs Coef._{BET} com o objetivo de obter os valores dos coeficientes **a** e **b** da equação do gráfico.

- IV. Calcular os seguintes parâmetros por esta ordem:

$$\text{Constante } C = \frac{1}{V_m * a} \quad \text{Eq. 7}$$

$$N^{\circ} \text{ moles} = V_m * \left(\frac{P}{RT} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

$$N^{\circ} \text{ moléculas} = N^{\circ} \text{moles} * N_A \quad \text{Eq. 9}$$

$$A_s = N^{\circ} \text{ moléculas} * A_n \quad \text{Eq. 10}$$

Onde: Pressão relativa (P/P_0); volume (V_m) (m^3/g); constantes dos gases ideais (R); ($Pa \cdot m^3/(mol \cdot K)$); número de moles (N° moles); Número de Avogadro (N_A) ($1/mol$); número de moléculas (N° moléculas); tamanho de partícula do gás N_2 (A_n) (m^2); área superficial (A_s) (m^2/g)

3.4.3 Fissiorção de CO₂

A avaliação da fissiorção de CO₂ dos biocarvões, foi realizada em equipamento Nova 2000e da Quantachrome, disponível no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis da UFPR (Palotina, Brasil). Inicialmente foram secados em estufa por 24 h a 100 °C e posteriormente a 230 °C por 4 h, sob vácuo, para a retirada de toda umidade e de espécies voláteis adsorvidas na superfície do material. As isotermas da fissiorção foram registradas na temperatura de 0 °C.

3.4.4 Avaliação das isotermas de adsorção

Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de adsorção de Langmuir (**Eq. 3.11**) e Freundlich (**Eq. 3.12**). Os parâmetros de cada modelo foram obtidos através da linearização das equações, conforme descrito na Tabela 3.

TABELA 3 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E SUAS RESPECTIVAS LINEARIZAÇÕES

| Modelo | Langmuir | Freundlich |
|-------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Isoterma | $q = \frac{Q_m * P}{1 + \beta * K_L}$ (<i>Eq. 11</i>) | $q = k * P^{1/n}$ (<i>Eq. 3.12</i>) |
| Forma Linearizada | $\frac{P}{q} = \frac{1}{Q_m * K_L} + \frac{1}{Q_m} * P$ | $\ln(q) = \ln(k) + \frac{1}{n} * \ln(P)$ |

FONTE: Própria do autor (2025).

onde: q (cm³/g) é a relação entre a quantidade de adsorvido e adsorvente; P (atm) é a pressão de equilíbrio; Q_m e K_L são parâmetros da isoterma de Langmuir; k e n são parâmetros da isoterma de Freundlich.

Com base nas constantes de Langmuir, o comportamento das isotermas foi avaliado de acordo com o fator de separação R_L , como descrito pela (*Eq. 3.13*).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * Q_m} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde: R_L , representam o fator de separação

Essa constante adimensional indica se a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (Foo e Hameed, 2010).

3.5 Estimativa da energia elétrica na pirólise lenta. (consumo relativo)

O consumo da energia do processo da pirólise lenta E (em Wh ou kWh) é proporcional a potência da mufla (P_{mufla}) × tempo de operação (t_{op}), e depende fortemente da temperatura de operação (T_{op}) (quanto maior T, maior o consumo real). Como não temos a potência exata real nominal, vamos comparar **de forma relativa** e assim determinar uma energia relativo ($E_{relativo}$)

$$E_{relativo} = T_{op} * t_{op} \quad \text{Eq. 14}$$

$$t_{op} = \frac{t_{aq} + t_{pi}}{60} \quad \text{Eq. 15}$$

onde: t_{aq} é o tempo de aquecimento (min.) para alcançar a temperatura de pirólises e t_{pi} é o tempo de pirólise (min)

Depois do cálculo da energia relativo pode-se determinar a relação do desempenho calculando a eficiência energética relativa através da seguinte equação:

$$E_{ficiênci a energética relativa} = \frac{C_{adsorção}}{E_{relativo}} \quad \text{Eq. 16}$$

onde: $C_{adsorção}$ é a capacidade de adsorção de cada biocarvão

Nota: Para o cálculo não se tem em conta as paradas que faz a mufla para manter a temperatura de pirólise

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados e discutidos, com foco na otimização da pirólise lenta da lignina *Kraft*. Inicialmente, são descritas algumas características da matéria prima como sua composição elementar, granulometria, análise estrutural, entre outros. Seguidamente analisa-se os efeitos dos fatores em estudo: temperatura e tempo da pirólise lenta assim como a taxa de aquecimento, com o objetivo de obter o biocarvão com melhor área superficial. Por fim, os resultados obtidos são comparados com dados da literatura, permitindo uma avaliação do desempenho dos biocarvões desenvolvidos e de seu potencial para aplicações ambientais e industriais. A maioria dos experimentos foram realizados em laboratórios pertencentes à Universidade Federal do Paraná (UFPR).

4.1 Aparência e granulometria da lignina *kraft* (LK)

A lignina *Kraft* em estudo exibe uma coloração amarelo ocre como se observa na Figura 11, provocada por o processo de oxidação devido ao tratamento com ácido ou álcali, seu estado é um sólido pulverizado e com uma aglutinação variável. Também apresenta odor característico muito semelhante a madeira.

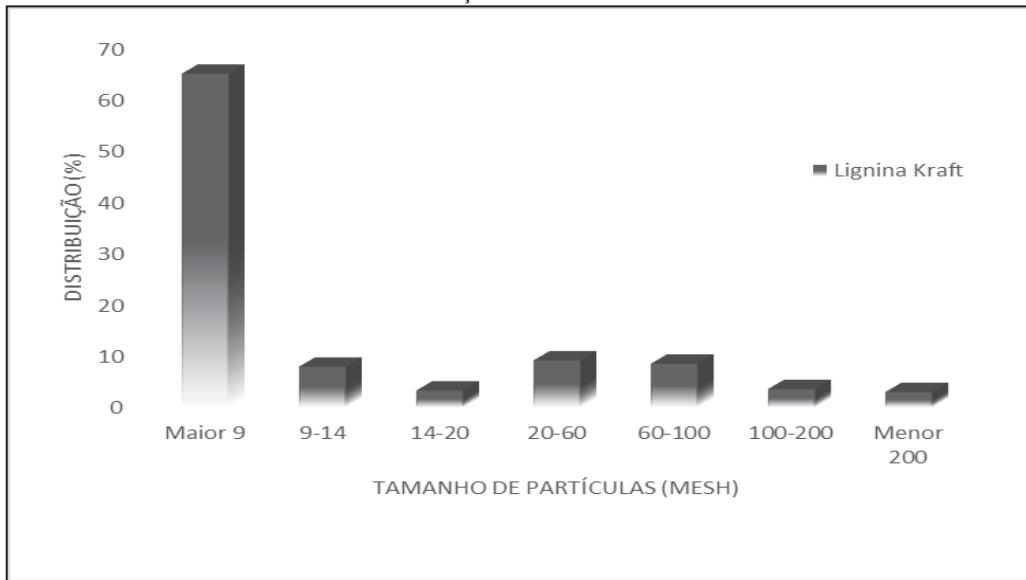
FIGURA 11 - APARÊNCIA FÍSICA DA LK



FONTE:O autor (2024)

Na Figura 12, está representada a distribuição do tamanho de partículas da matéria prima em estudo (LK), onde se pode observar uma granulometria ampla, apresentando a maior quantidade de conglomerados em um tamanho > 9 Mesh (2 mm) com um 65 % da massa total do análises, sendo este resultado similar ao obtido por Suota, (2022).

FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA LK.



FONTE: O autor (2024).

Através da adsorção do nitrogênio por parte da matéria prima podem-se determinar algumas propriedades texturais como área superficial, tamanho e raio médio dos poros, os valores das propriedades antes mencionadas se observam na Tabela 4.

TABELA 4 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DA LK.

| Parâmetros | Valor |
|--------------------------------------------|----------------------|
| Área superficial (m^2/g) | 6,321 |
| Volume de poros (cm^3/g) | $0,6 \times 10^{-2}$ |
| Raio médio dos poros (\AA) | 22,362 |

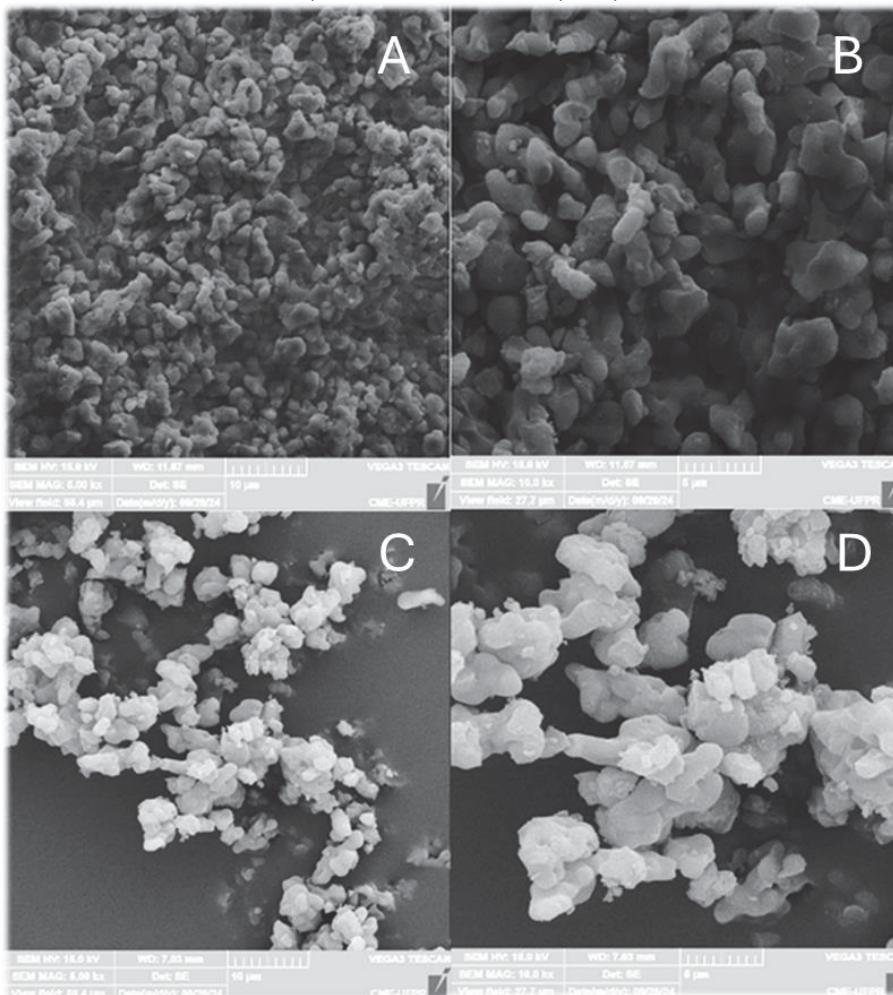
FONTE: O autor (2024).

Analizando cada um dos resultados pode-se dizer que a matéria prima em análise tem um valor baixo de área superficial ($6,321 \text{ m}^2/\text{g}$), em comparação com biocarvões ativados, indicando que o material tem baixa porosidade, isso pode ser atribuído a uma estrutura compacta da lignina. Comparando o obtido por Lucaroni, (2023) com o valor da pesquisa este último é inferior, em ambos os casos, as características de materiais pouco porosos são refletidas, tornando-se desfavorável para o processo de adsorção. O volume de poros $0,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, confirma a hipótese de que a matéria prima em estudo é um material com baixa

porosidade. Analisando o raio médio dos poros ($22,362\text{ \AA}$ ou $2,24\text{ nm}$), pode-se admitir que é um material com tipo de poros mesoporos ($2,5 - 50\text{ nm}$), o que pode favorecer certas aplicações como adsorção seletiva.

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentadas na Figura 13, revelam que a lignina, tanto em sua forma bruta quanto macerada, apresenta-se como aglomerados esféricos com ampla distribuição de tamanho.

FIGURA 13 - MEV DA LK SEM MACERAR (A, B) E MACERADA (C, D), COM AUMENTO DE 5000 (A, C) E DE 10000 VEZES (B, D)



FONTE: O autor (2025).

Para uma análise detalhada das imagens considerou-se alguns aspectos:

- I. Distribuição e aglomeração (A e B): Nas imagens A (menor aumento) e B (maior aumento), observa-se um arranjo densamente empacotado. As partículas exibem uma superfície rugosa e heterogênea, com a presença de porosidade interparticular evidente.

A continuidade da massa sugere uma forte interação entre os sítios ativos da lignina, resultando em aglomerados de tamanhos variados.

- II. Morfologia individual (C e D): As imagens C e D permitem uma observação mais detalhada da unidade estrutural dos aglomerados. Nota-se que os "flocos" são, na verdade, associações de partículas menores que se fundem durante o processo de extração ou secagem. A morfologia é típica de materiais amorfos, apresentando bordas arredondadas e ausência de faces cristalinas definidas.
- III. Influência da maceração: Caso as imagens correspondam à comparação entre a lignina in natura e a macerada, nota-se que o processo físico (maceração) promoveu uma quebra dos agregados maiores em fragmentos menores e mais dispersos (visível em C), aumentando potencialmente a área superficial disponível para processos de adsorção.
- IV. Escala e polidispersão: Em todas as amostras, é nítida a polidispersão de tamanhos (ampla distribuição granulométrica). Há desde partículas submicrométricas até complexos que ultrapassam 10 µm de extensão.

4.2 Determinação da umidade e teor de cinzas da LK

Na Tabela 5, encontra-se os valores do teor de umidade e cinzas, assim como o valor médio e desvio padrão, podendo-se observar que o teor de umidade é $8,78 \pm 0,17\%$ sendo similar ao obtido por Suota (2022), e dentro da idealidade para a conservação de amostras de biomassa.

TABELA 5 - TEOR DE UMIDADE E CINZAS DA LIGNINA

| Replicata | % Sólidos Totais | % Umidade | % Cinza |
|----------------------|-------------------------|------------------|----------------|
| 1 | 91,35 | 8,65 | 1,15 |
| 2 | 91,29 | 8,71 | 1,26 |
| 3 | 91,03 | 8,97 | 1,19 |
| Valor Médio | 91,22 | 8,78 | 1,20 |
| Desvio Padrão | 0,17 | 0,17 | 0,06 |

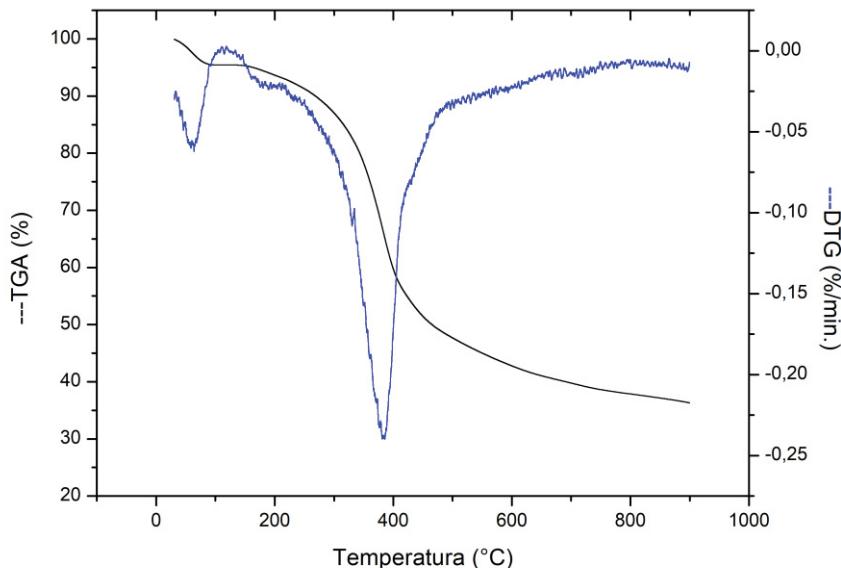
FONTE: O autor (2025).

O teor de cinza se encontra na faixa de 0,5 - 3 % reportado por Taher (2023) e Suota (2021b) para ligninas *Kraft*, sendo neste caso $1,20 \pm 0,06\%$, o qual é baixo, sinalizando elevados níveis de pureza, expressos pela presença de uma carga pequena de contaminantes de processo como compostos inorgânicos, como metais e sais minerais, sendo positivo para aplicações como adsorção e conversão termoquímica, pois materiais com alto teor de cinzas podem apresentar menor reatividade e formação de resíduos inertes.

4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e sua respectiva derivada (DTG) em atmosfera inerte Figura 14, revela uma ampla faixa de degradação da LK, com perdas significativas de massa entre 200 a 600 °C, podendo chegar até 900 °C.

FIGURA 14 - TGA E DTG DA LK AQUECIDAS SOB FLUXO DE N₂



FONTE: O autor (2025).

Pode-se observar a presença de quatro regiões principais. Na curva de TGA (curva preta) se identifica uma primeira região até aproximadamente 120 °C onde ocorre principalmente a eliminação da umidade e de compostos voláteis leves (<5 %), este resultado é similar aos valores obtidos por Carvalho (2022). Na curva de DTG (curva azul), ressalta uma segunda região na faia de (150 - 280 °C), ocorrendo a decomposição das hemiceluloses e celuloses. A volatilização principal deu-se na faixa de 280 - 450 °C, com uma temperatura

máxima entre 390 – 400 °C, coincidindo com a maior taxa de perda de massa. Acima de 450 °C predominou a carbonização e aromatização lenta, conduzindo a um rendimento de carvão de aproximadamente entre 33 e 40 %. O perfil é típico de LK, indicando elevado potencial para produção de biocarvão aromático, adequado como precursor para ativação visando desenvolvimento de microporos e mesoporos.

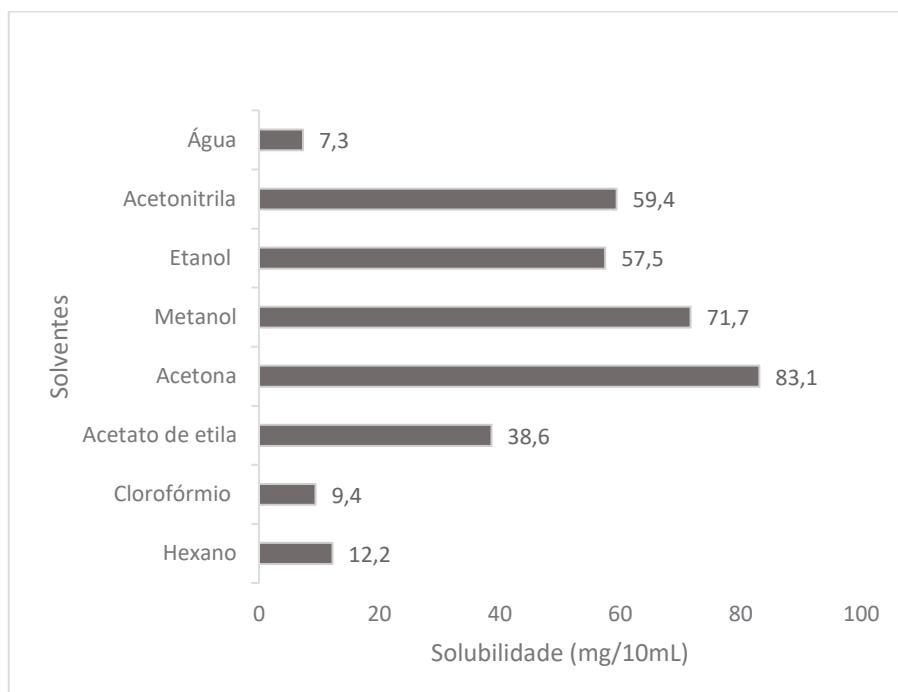
Os resultados desta análise forneceram informações valiosas para o desenvolvimento desta pesquisa. Com base nas quatro regiões principais, foi possível determinar a faixa de trabalho na qual o processo de pirólise seria estudado.

4.4 Solubilidade da lignina *Kraft*

Dos resultados de solubilidade apresentados na Figura 15, a amostra apresenta comportamento típico de compostos orgânicos de polaridade intermediária.

A maior solubilidade foi observada em acetona (83,1 mg/10 mL), indicando forte interação com ela, possivelmente por formação de pontes de hidrogênio e dissolução eficiente de cadeias aromáticas, seguida de metanol (71,7 mg/10 mL), acetonitrila (59,4 mg/10 mL) e etanol (57,5 mg/10 mL).

FIGURA 15 - SOLUBILIDADE DA LK EM DIFERENTES SOLVENTES



FONTE: O autor (2025)

Em contrapartida, a solubilidade em água foi extremamente baixa (7,3 mg/10 mL), indicando baixa afinidade por meios altamente polares e demonstrando o caráter hidrofóbico significativo da lignina. Esse perfil sugere que a substância possui grupos funcionais capazes de interagir por ligações de hidrogênio e forças dipolo-dipolo, mas também apresenta caráter hidrofóbico considerável. Assim, solventes de polaridade intermediária (acetona, metanol) configuram-se como os mais apropriados para processos de extração, purificação e análise da amostra.

Os dois solventes apolares utilizados, clorofórmio e hexano apresentaram baixos porcentos de solubilidade (9,4 e 12,2 % respectivamente, confirmando que a lignina não tem uma natureza altamente apolar e indicando a presença de grupos polares predominantes, como hidroxilos, carboxilos e éteres. Os resultados obtidos foram similares aos alcançados por Suota (2022).

4.5 Avaliação da rampa de temperatura da pirólise lenta

O objetivo de uma adequada avaliação de uma rampa de temperatura (aquecimento, processo e resfriamento) é garantir um controle preciso das taxas de variação de temperatura ao longo do tempo, que vai influenciar nos processos térmicos como pirólise, ativação térmica, sinterização e cristalização.

O controle da taxa da variação da temperatura permite que a amostra aqueça e resfrie de maneira uniforme, durante todos os experimentos, evitando também gradientes de temperatura, melhorando assim a reproduzibilidade dos experimentos. Desde o ponto de vista energético são importantes uma minimização de perdas térmicas, diminui o consumo energia do processo.

Realizou-se a rampa com o cadiño de cerâmica vazio e com matéria prima (LK), às diferentes combinações de taxa de aquecimento e temperatura com o objetivo de comparar o comportamento do forno mufla. Na Tabela 6, se encontram os dados comparativos do aquecimento até diferentes temperaturas de pirólise (300, 400 e 500 °C), em três *setups* de taxa de aquecimento (10, 15 e 20 °C/min), considerando o processo com e sem a presença de lignina *Kraft*.

Verifica-se que as taxas de aquecimento experimentais acompanham de forma consistente os valores programados, demonstrando boa precisão e reproduzibilidade do sistema de aquecimento.

Com relação ao tempo necessário para atingir a temperatura de pirólise, observa-se uma relação inversa com o *setup*: maiores taxas de aquecimento reduzem o tempo de rampa. Por exemplo, para 300 °C, o tempo foi reduzido de 26,1 min a 10 °C/min) para 13,7 min a 20 °C/min), enquanto para 500 °C passou de 46,3 min para 23,6 min no mesmo intervalo de variação de *setup*.

TABELA 6- DADOS COMPARATIVOS DA RAMPA DE TEMPERATURA COM E SEM LK

| Processo | T (°C) | Taxa de Aquecimento | | Tempo em atingir a Temp. desejada (min.) | |
|----------|-----------|---------------------|-------|---------------------------------------------|--------------------|
| | | (°C/min) | | S/Matéria Prima | C/Matéria Prima |
| | | SETUP | | | |
| PIRÓLISE | 300 | 10 | 10,01 | 10,06 | 26,1 |
| | 300 | 15 | 14,89 | 14,72 | 18,5 |
| | 300 | 20 | 20,24 | 20,56 | 13,5 |
| | 400 | 10 | 9,98 | 9,85 | 37,4 |
| | 400 | 15 | 15,07 | 15,21 | 24,2 |
| | 400 | 20 | 20,11 | 20,21 | 18,4 |
| | 500 | 10 | 9,97 | 9,86 | 46,3 |
| | 500 | 15 | 15,01 | 15,05 | 31,5 |
| | 500 | 20 | 20,09 | 20,27 | 23,2 |

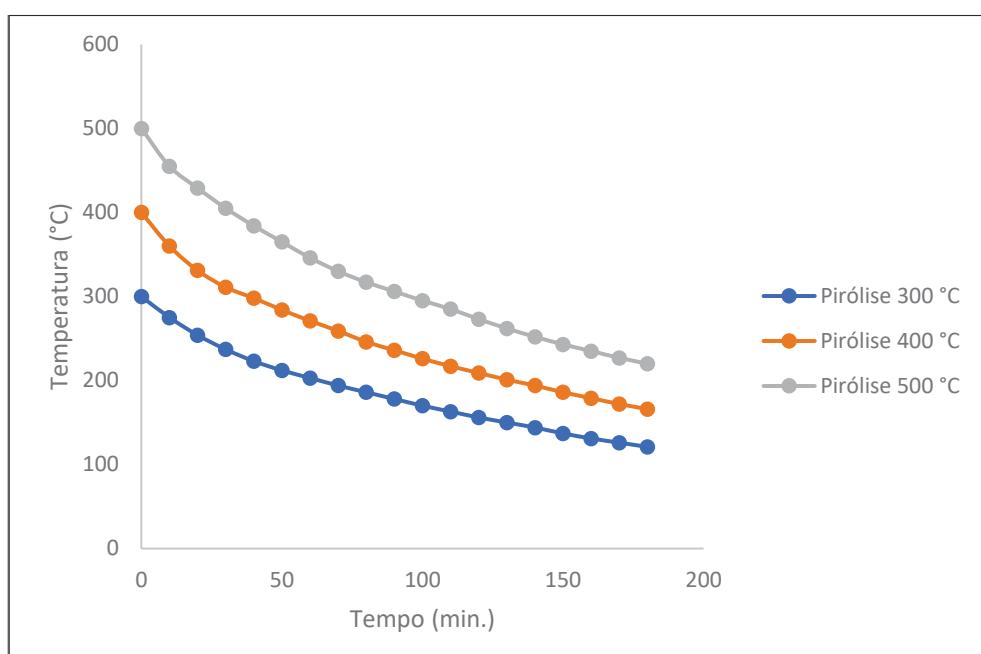
FONTE: Própria do autor (2025).

A comparação entre os ensaios com e sem LK mostra diferenças pouco expressivas, geralmente inferiores a 2 minutos, reforçando que a biomassa não afeta de forma significativa a cinética de aquecimento até a temperatura-alvo, indicando que a amostra não impôs resistência térmica relevante ao processo, também deve-se ter presente que se trabalha com poca quantidade de amostra, isto pode explicar a baixa influência nos parâmetros estudados e

apresentados na Tabela 6. Em síntese, os dados indicam que o controle da rampa de aquecimento é eficiente e reproduzível.

A Figura 16, apresenta as curvas de resfriamento do biocarvão produzido em três temperaturas finais de pirólise lenta (300, 400 e 500 °C). Observa-se que todas as curvas apresentam comportamento típico de decaimento exponencial, no qual a perda de calor é mais intensa nos primeiros minutos e gradualmente diminui com o tempo. Esse padrão é consistente com a Lei de Resfriamento de Newton, que estabelece que a taxa de variação da temperatura de um corpo é proporcional à diferença entre sua temperatura e a do meio ambiente (Pereira, 2019).

FIGURA 16 - GRÁFICO COMPARATIVO DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO DA PIRÓLISE



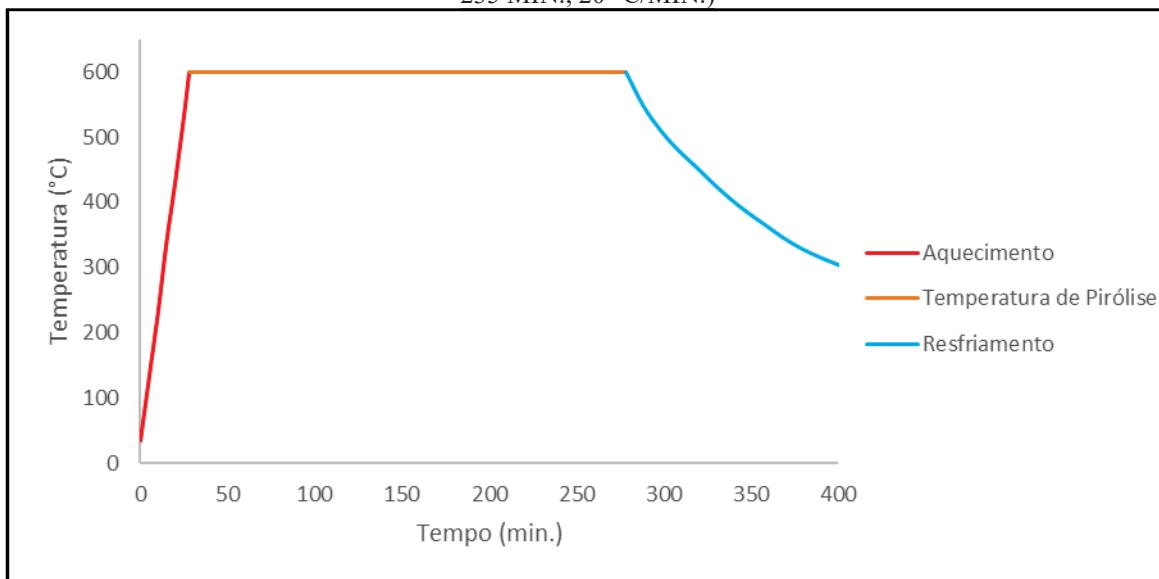
FONTE: O autor (2025).

O material obtido a 500 °C apresentou maior tempo de resfriamento, mantendo temperaturas mais elevadas por períodos mais longos. Esse comportamento pode ser atribuído à maior carbonização da matriz lignocelulósica, resultando em estrutura mais condensada e estável, com menor condutividade térmica. Já o biocarvão produzido a 300 °C apresentou o resfriamento mais rápido, o que pode estar relacionado à maior presença de compostos voláteis e menor grau de aromatização do carbono. O perfil do biocarvão a 400 °C foi intermediário, refletindo a transição entre um material parcialmente carbonizado e outro mais estabilizado termicamente (Alho, 2012).

Do ponto de vista operacional, esses resultados destacam a necessidade de cuidados adicionais no resfriamento de biocarvões produzidos em temperaturas mais altas, uma vez que a maior retenção de calor implica riscos durante o manuseio e armazenamento. Além disso, a retenção térmica pode estar associada a propriedades estruturais do biocarvão, como grau de grafitação e porosidade, características que influenciam diretamente em seu desempenho em aplicações ambientais, incluindo adsorção e uso como material energético (PEREIRA, 2019).

Na Figura 17, está representado a rampa de temperatura do processo completo da pirólise lenta nas condições de: 600 °C, 235 min. e 20 °C/min.

FIGURA 17 - GRÁFICO DA RAMPA DE TEMPERATURA DA PIRÓLISE NAS CONDIÇÕES DE (600 °C, 235 MIN., 20 °C/MIN.).



FONTE: O autor (2025).

Sob esta taxa de aquecimento, o sistema leva aproximadamente 28 minutos para atingir os 600 °C (curva vermelha) e 180 minutos para resfriar até 243 °C (curva azul). A curva laranja representa o tempo de pirólise (235 min), resultando em um tempo total de processo de cerca de 443 minutos (~7,4 horas). Esse período pode ser reduzido mediante a implementação de um sistema de refrigeração, desde que se considere o respectivo custo energético.

4.6 Cálculo da área superficial (A_s) e do rendimento da pirólise

Os resultados apresentados na Tabela 7, revela uma forte influência das condições de pirólise sobre a área superficial e o rendimento do biocarvão obtido. Observa-se que o aumento

da temperatura e do tempo de residência promove uma elevação expressiva na área superficial, embora reduza o rendimento do processo. A corrida 10, conduzido a 500 °C por 240 min com taxa de aquecimento de 15 °C/min, apresentou a maior área superficial (127,62 m²/g), indicando uma estrutura altamente porosa e, portanto, potencialmente mais eficiente para aplicações em adsorção. No entanto, esse mesmo tratamento resultou em rendimento moderado (46,57 %), evidenciando a degradação mais acentuada da matéria volátil em temperaturas elevadas. Em contraste, as corridas realizadas a 300 °C, como a 6 (78,96 % de rendimento e 6,58 m²/g de área), demonstraram elevada preservação de massa, mas com estrutura pouco desenvolvida, inadequada para uso como adsorvente. Esses resultados corroboram estudos recentes (Li *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2023), que apontam que temperaturas próximas a 500 °C favorecem a formação de microporos e aumento da área superficial, ao passo que temperaturas inferiores tendem a preservar o rendimento, mas limitam a ativação da superfície carbonosa.

TABELA 7- DADOS DA ÁREA SUPERFICIAL (As) DOS BIOCARVÕES E RENDIMENTO MÁSSICO DA PIRÓLISE

| No. Exp. | Corridas | As Experimental (m ² /g) | As Calculada (m ² /g) | Erro absoluto | R ² (Experimental) | R ² (Calculada) | Rendimento (%) |
|----------|----------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
| 1 | 12 | 1,15 | 0,91 | 0,24 | 0,8585 | 0,9366 | 52,25 |
| 2 | 9 | 21,11 | 21,47 | 0,36 | 0,9976 | 0,9987 | 43,48 |
| 3 | 5 | 46,27 | 52,65 | 6,38 | 0,9973 | 0,9990 | 54,57 |
| 4 | 10 | 127,62 | 131,61 | 3,99 | 0,9978 | 0,9969 | 46,57 |
| 5 | 2 | 0,15 | 0,22 | 0,07 | 0,1296 | 0,9549 | 74,18 |
| 6 | 11 | 9,08 | 7,56 | 1,52 | 0,9748 | 0,9805 | 56,64 |
| 7 | 4 | 32,57 | 33,52 | 0,95 | 0,998 | 0,9975 | 48,24 |
| 8 | 7 | 2,58 | 3,08 | 0,5 | 0,9902 | 0,9928 | 72,46 |
| 9 | 6 | 6,58 | 6,61 | 0,03 | 0,9899 | 0,9952 | 78,96 |
| 10 | 1 | 95,27 | 93,99 | 1,28 | 0,9982 | 0,9965 | 45,68 |
| 11 | 3 | 67,97 | 72,42 | 4,45 | 0,9984 | 0,9982 | 41,29 |
| 12 | 8 | 3,54 | 3,57 | 0,03 | 0,9510 | 0,9575 | 78,19 |
| 13 | 13 | 8,08 | 7,18 | 0,9 | 0,9792 | 0,9997 | 60,78 |
| 14 | 14 | 1,84 | 1,29 | 0,55 | 0,9588 | 0,9968 | 58,54 |
| 15 | 15 | 6,36 | 5,54 | 0,82 | 0,9908 | 0,9930 | 59,14 |

FONTE: O autor (2025).

Através dos dados fornecidos pelo analisador B.E.T. se realiza a determinação da (As), dos mesmos pode-se dizer que as corridas (5; 10 e 3) foi onde mais diferença tiveram, não obstante os valores dos coeficientes de correlação R^2 estão por cima de 0,9900 o que significa que tanto os dados experimentais como os calculados apresentam uma excelente correlação entre eles.

Para realizar a análise estatístico e determinar o valor ótimo das variáveis independentes, determinou-se como única variável resposta a área superficial obtida no analisador B.E.T. Esta decisão foi baseada em diferentes literaturas onde afirmam que na pirólise lenta para obter um biocarvão com propriedades adequadas de adsorção de CO₂ o rendimento mássico do mesmo está no entorno dos 50%. Como o reportado por Zhang *et al.* (2021) e Yang *et al.* (2021); de 50 e 46 % de rendimento mássico de biocarvão respectivamente, realizando o processo de pirólise lenta a temperaturas máximas de 600 °C e utilizando biomassa (palha de arroz e de milho). Enquanto Borella *et al.* (2022) e Busca *et al.* (2025) que trabalham com lignina *Kraft*, seus respectivos rendimentos mássicos de biocarvão são (40 % e 42,7 %). Os dados anteriores confirmam a eleição como variável resposta do planejamento experimental a área superficial (As).

4.7 Otimização dos fatores (variáveis independentes) da pirólise lenta

4.7.1 Ajuste e obtenção do modelo matemático de superfície de resposta (RSM) de segunda ordem

Na Tabela 8, se apresentam as condições experimentais em cada pirólise, correspondentes do planejamento experimental assim como os resultados obtidos da área superficial. Anteriormente no item 3.3.2, descreveu-se o planejamento experimental *Box Behnken*, facilitando a otimização das variáveis independentes, (taxa de aquecimento, tempo e temperatura de pirólise), assim como sua influência ou não sobre a variável resposta (área superficial), as análises dos resultados foram obtidas através do *software* estatístico *Statgraphics Centurion Version 19.6.05.*,

TABELA 8 - RESUTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

| Nº Exp. | Corrida (Pirólise) | T(°C) | t (min.) | T.A (°C/min.) | As (m ² /g) |
|---------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|
| | | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Y ₁ |
| 1 | 12 | 400 | 60 | 20 | 1,15 |
| 2 | 9 | 500 | 60 | 15 | 21,11 |
| 3 | 5 | 400 | 240 | 20 | 46,27 |
| 4 | 10 | 500 | 240 | 15 | 127,62 |
| 5 | 2 | 300 | 150 | 20 | 0,15 |
| 6 | 11 | 400 | 60 | 10 | 9,08 |
| 7 | 4 | 400 | 240 | 10 | 32,57 |
| 8 | 7 | 300 | 60 | 15 | 2,58 |
| 9 | 6 | 300 | 240 | 15 | 6,58 |
| 10 | 1 | 500 | 150 | 20 | 95,27 |
| 11 | 3 | 500 | 150 | 10 | 67,97 |
| 12 | 8 | 300 | 150 | 10 | 3,54 |
| 13 | 13 | 400 | 150 | 15 | 8,08 |
| 14 | 14 | 400 | 150 | 15 | 1,84 |
| 15 | 15 | 400 | 150 | 15 | 6,36 |

FONTE: Própria do autor (2025).

Onde: T – temperatura de pirólise (X_1); t – tempo de pirólise à temperatura T (X_2); TA – taxa de aquecimento (X_3); As – área superficial (Y_1).

A Eq. 17, obtida do software estatístico anteriormente mencionado, expõe o modelo de regressão de segunda ordem o qual envolve os fatores (variáveis independentes) tanto na sua forma linear como quadrática, e as interações entre eles.

$$Y_1 = 631,67 - 2,4236X_1 - 1,34057X_2 - 18,6564X_3 + 0,00267 X_1^2 + 0,00090X_2^2 + 0,38194X_3^2 + 0,00284X_1X_2 + 0,01534X_1 X_3 + 0,01201X_2 X_3 \quad \text{Eq. 17}$$

Como se observa os fatores em sua forma linear (X_1 , X_2 e X_3), apresentam sinal negativa (-), é dizer aumentando o fator diminui a variável resposta (As) mantendo os demais fatores fixos, sendo o fator X_3 (taxa de aquecimento) o que tem maior valor negativo isto indica que a variável resposta diminui fortemente.

Os fatores na sua forma quadrática indicam uma curvatura a qual será um mínimo ou máximo local, dependendo do sinal de cada fator. No modelo os três fatores na sua forma quadrática apresentam sinal (+), igualmente o fator X_3 (taxa de aquecimento) apresenta o maior

valor indicando que a variável resposta primeiro diminui com X_3 , mas depois pode voltar a aumentar formando um mínimo local.

Quando são analisadas as interações $[(X_1 X_2), (X_1 X_3) \text{ e } (X_2 X_3)]$ enquanto ao sinal pode-se dizer que, em interações com sinal positivo (+) ambos os fatores aumentam juntos, e a variável resposta também tende a aumentar, quando este sinal é negativo (-), ocorre o contrário a variável resposta tende a diminuir. No modelo obtido todas as interações são positivas o que se pode dizer que estamos em presença de interações sinérgicas, mesmos que os fatores em forma isolada diminuem a variável resposta, em conjunto aumentam a mesma.

4.7.2 Análise de variança (ANOVA) e diagrama de pareto

Na Tabela 9, se observam os valores dos fatores *F-ratio* e *P-value*, os quais permitem determinar a influência e significância dos fatores estudados e suas interações sobre a variável resposta. Também é realizada o teste de falta de ajuste (*Lack-of-fit*) com o objetivo de garantir que o modelo polinomial ajustado anteriormente é adequado para descrever a superfície resposta dentro do domínio experimental. Como se pode observar o valor da probabilidade deste teste *P - value* é de $0,0924 > 0,05$ indicando que não é significativo indicando que o modelo ajustado é adequado dentro do rango experimental.

TABELA 9 - VALORES DO FATOR F-RATIO E P-VALUE DOS FATORES

| Variável | <i>F-ratio</i> | <i>P-value</i> |
|-------------|----------------|----------------|
| X_1 | 1079,39 | 0,0000 |
| X_2 | 387,14 | 0,0006 |
| X_3 | 10,64 | 0,2535 |
| X_1^2 | 255,12 | 0,0015 |
| $X_1 X_2$ | 253,56 | 0,0015 |
| $X_1 X_3$ | 22,73 | 0,1181 |
| X_2^2 | 18,95 | 0,1457 |
| $X_2 X_3$ | 11,29 | 0,2413 |
| X_3^2 | 32,49 | 0,0739 |
| Lack-of-fit | 9,99 | 0,0924 |

FONTE: O autor (2025).

Onde: T – temperatura de pirólise (X_1); t – tempo de pirólise à temperatura T (X_2); TA – taxa de aquecimento (X_3); As.

Também da tabela anterior, se pode induzir que ao variáveis: $[(X_3); (X_1 X_3); (X_2 X_3); (X_2^2 X_3^2)]$, não influem sobre a variável resposta devido a que apresentam *P-value* maior a 0,05 estes valores estão assinalados em negrito.

O coeficiente de determinação (R^2), determina a proporção da variabilidade total da variável resposta (As) é explicada por o modelo ajustado, e calcula-se da seguinte maneira:

$$R^2 = \frac{SS_{\text{MODELO}}}{SS_{\text{TOLA}}} * 100\% \quad \text{Eq. 18}$$

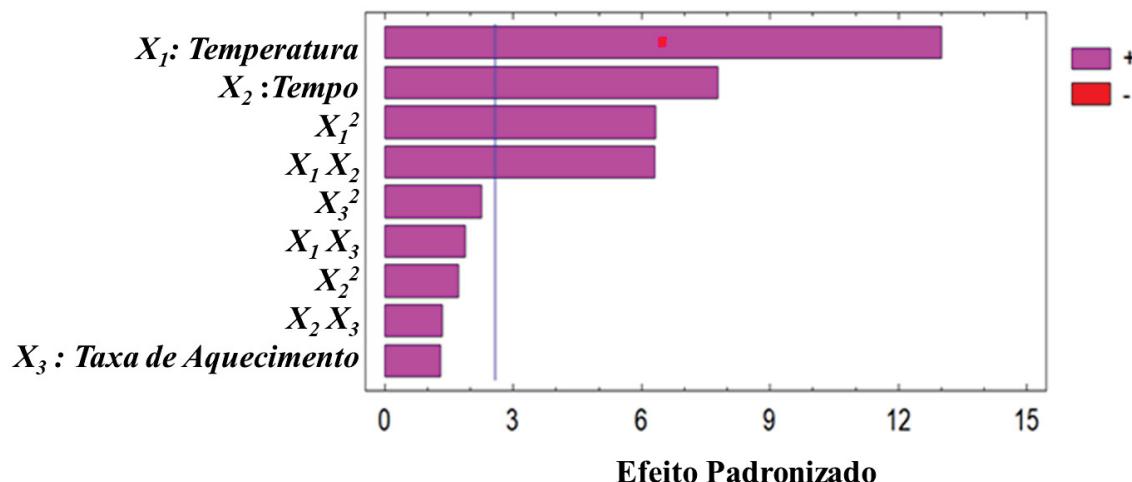
Onde: SS_{MODELO} é a soma de quadrados explicada por o modelo e SS_{TOTAL} a variação total dos dados entorno da média.

O modelo obtido explica que há um 98,46 %, da variabilidade da resposta observada no modelo e somente 1,54 % está nos resíduos (erros não explicados). O modelo ajusta-se muito bem aos dados experimentais, sempre que o teste (*Lack-of-fit*) antes explicado não seja significativo e o coeficiente de determinação ajustado $R^2_{\text{aju.}}$, não seja muito menor que o R^2 do modelo, uma diferença < 5 % é normal, diferenças > 10 % indicam grandes problemas de ajuste no modelo obtido, neste caso $R^2_{\text{aju.}} = 95,69\%$, sendo quase um 3 % de diferencia entre os coeficientes de determinação, indicando que o modelo está bem ajustado e não há sobre parametrização, não há necessidade de eliminar fatores do modelo ajustado.

Do diagrama de Pareto Figura 18, pode-se inferir que o fator temperatura (X_1) é o de maior impacto sobre a área superficial (As), apresentando a barra mais longa entre todos, sendo este fator o principal para controlar a otimização da (As).

Outros parâmetros que influem sobre a variável resposta são, tempo (X_2), a interação dos parametros ($X_1 X_2$) e o efeito quadrático de (X_1), entre tanto o fator taxa de aquecimento (X_3) assim como suas interações e seu efeito quadrático tem uma menor influência sobre As. Como se pode observar neste diagrama todas as barras são de core (+ rosa) indicando que o aumento do nível do fator está associado a um aumento na área superficial.

FIGURA 18 - DIAGRAMA DE PARETO PADRONIZADO PARA ÁREA SUPERFÍCIAL

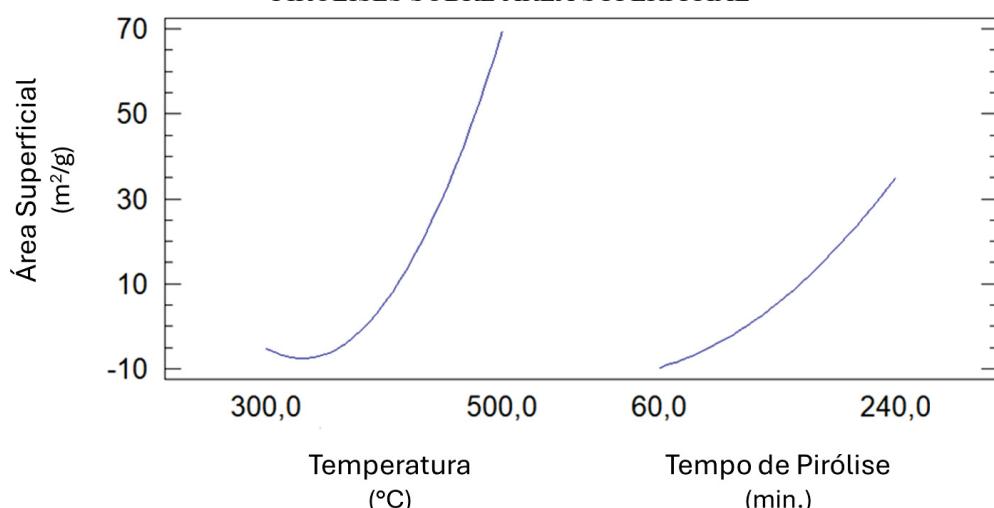


FONTE: O autor (2025).

4.7.3 Efeitos principais dos fatores temperatura e tempo de pirólise sobre área superficial

O gráfico da Figura 19, mostra as curvas de resposta dos efeitos principais em função de duas variáveis, temperatura e tempo de pirólise, ambas curvas apresentam comportamento não linear, afirmando que foi ajustado um modelo quadrático muito comum em Metodologia de Superfície de Resposta (*RSM*).

FIGURA 19 - GRÁFICO DE EFEITOS PRINCIPAIS DOS FATORES TEMPERATURA E TEMPO DE PIRÓLISES SOBRE ÁREA SUPERFICIAL



FONTE: O autor (2025).

Para a Temperatura, observa-se inicialmente uma redução da resposta até um ponto mínimo e depois aumento acentuado até valores bem altos da variável resposta (As), sendo típico de um efeito quadrático significativo, existindo uma região ótima (mínimos) em temperaturas mais baixas antes do aumento exponencial da resposta o qual possivelmente é devido à maior ativação térmica.

Para o Tempo, a curva mostra crescimento contínuo, também de forma não linear, sugerindo que o tempo atua de forma crescente e positiva sobre a resposta, a tempos mais longos favorecem a formação de poros, permitindo uma maior liberação de voláteis e uma melhor reestruturação da matriz carbonosa.

Os formatos indicam que ambos os fatores têm efeitos altamente significativos sobre a variável resposta. No caso da temperatura, há evidência de um ponto crítico (mínimo), enquanto o tempo parece ser monotonamente crescente, anteriormente verificado em ANOVA pela significância dos termos lineares e quadráticos.

Analizando os resultados desde o ponto de vista do processo industrial, em que se obtenha um biocarvão com a maior área superficial o qual poderá ser utilizado na adsorção de CO₂, é necessário determinar a temperatura ótima, já que não se alcança um biocarvão com uma aceitável (As) quando se trabalha em valores muito baixos, e que o tempo de pirólise, embora aumente sempre a resposta, deve ser controlado considerando eficiência e custos do processo.

4.7.4 Efeitos das interações entre os fatores temperatura e tempo de pirólises sobre área superficial

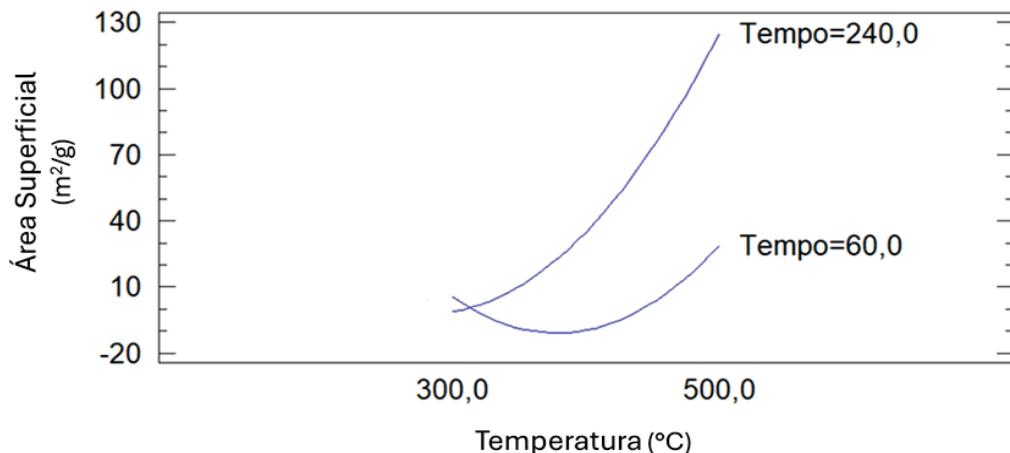
Quando se analisa as interações entre os dois fatores significativos (temperatura e tempo de pirólise), sobre a variável resposta (As), pode-se observar na Figura 20.

Para um tempo de pirólise de 60 min, a curva é parabólica com ponto de mínimo entre 350 - 400 °C, enquanto a 240 min a curva cresce mais rapidamente e assume valores muito mais altos, sem apresentar máximo aparente.

Também na interação já mencionada em 60 min. a temperatura baixa demais, reduz a variável resposta devido ao efeito quadrático, em 240 min. mesmo em baixas temperaturas, a resposta já é mais alta e cresce exponencialmente com a temperatura. Confirmado assim que tanto os termos quadráticos (temperatura X_1^2) quanto os de interação (Temperatura*tempo $X_1 \cdot X_2$)

x_2) são relevantes no modelo ajustado o qual consegue captar bem a curvatura e a diferença entre condições experimentais.

FIGURA 20 - GRÁFICO DAS INTERAÇÕES ENTRE OS FATORES TEMPERATURA E TEMPO DE PIRÓLISES SOBRE ÁREA SUPERFICIAL

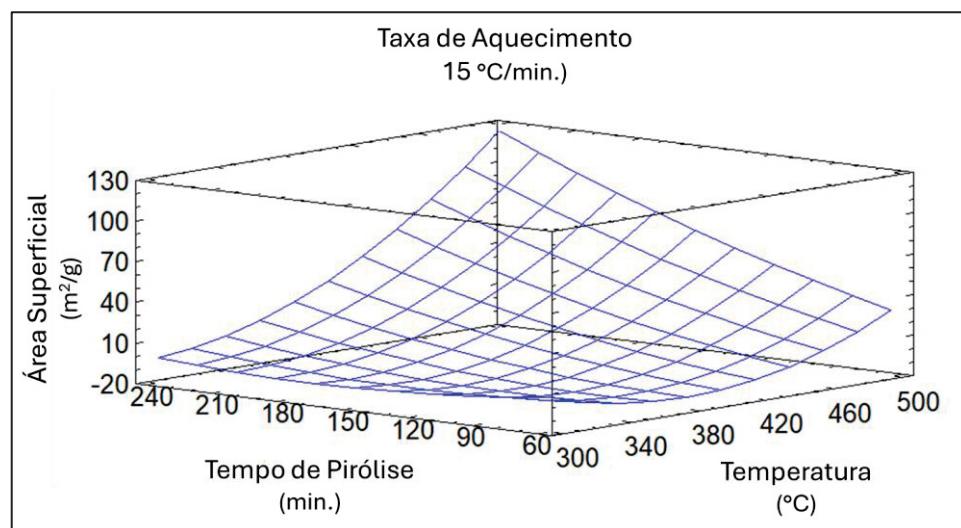


FONTE: O autor (2025).

4.7.5 Análise do gráfico de superfície de resposta

A representação gráfica da superfície de resposta do planejamento experimental Box Behnken, está na Figura 21, na mesma se representam a variação da área superficial do biocarvão em função de dois parâmetros, temperatura de pirólise (300°C – 500°C), tempo de permanência (60 min – 240 min), taxa de aquecimento fixa: $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

FIGURA 21 - GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA ÁREA SUPERFICIAL



FONTE: O autor (2025).

A área superficial aumenta com o aumento da temperatura. Esse comportamento indica que temperaturas mais altas promovem maior degradação da lignina e aumento da porosidade do biocarvão.

O efeito do tempo de pirólise em temperaturas mais baixas (300°C - 350°C), parece não ter um impacto tão significativo na área superficial. Enquanto a temperaturas mais elevadas ($> 400^{\circ}\text{C}$), um tempo maior de residência (≥ 180 min) favorece um aumento da área superficial, o que pode estar relacionado à ativação progressiva da estrutura porosa.

Quando se considera a interação entre o tempo de pirólise e temperatura, pode-se dizer que existe um efeito combinado, em baixas temperaturas, um tempo prolongado não promove um aumento expressivo da área superficial, em altas temperaturas e tempos maiores maximizam a área superficial, indicando que um tempo de ativação maior favorece a abertura dos poros.

Depois de analisado o gráfico anterior, pode-se dizer que não se encontrou uma área onde este localizado a região do ótimo dos fatores em estudo. Somente pode-se observar que existe uma tendência ascendente quando aumentamos ambos os fatores e dizer um aumento na área superficial, como não foi possível encontrar o ponto ótimo devem-se efetuar experimentos fora da faixa de experimentação nos fatores temperatura e tempo de pirólise que são os que influem diretamente sobre a variável resposta (As) como foi comprado em testes anteriores.

Para determinar os valores dos novos experimentos foi necessário realizar o teste do caminho de subida (*Path of Steepest Ascend*) através do software estatístico *Statgraphics Centurion Version 19.6.05.*, com o objetivo de encontrar o ponto ótimo ou região mais próxima onde se alcance a maior área superficial.

4.7.6 Teste do caminho de subida mais íngreme (*path of steepest ascent*).

O teste mais clássico para determinar a região ótima é o caminho de subida mais íngreme (*Path of Steepest Ascent*), é uma estratégia da metodologia de superfície de resposta *RSM*. O qual tem como objetivo mover-se experimentalmente na direção na qual a resposta aumenta mais rapidamente ajustando simultaneamente os fatores neste caso temperatura e tempo de pirólise, até se aproximar da região ótima.

TABELA 10 - ÁREA SUPERICIAL PARA AS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE OBTIDAS DO TESTE CAMINHO DE SUBIDA MAIS ÍNGREME

| Corridas | T (°C) | t (min.) | TA (°C/min.) | Área Superficial (m ² /g) | | |
|----------|--------|----------|-----------------|--------------------------------------|--------------|-----------|
| | | | | Predita no Modelo | Experimental | Calculada |
| | 400 | 150 | 20 | 15,1 | - | - |
| | 450 | 175 | 20 | 49,6 | - | - |
| | 500 | 195 | 20 | 102,5 | - | - |
| 16 | 550 | 215 | 20 | 173,7 | 203,51 | 209,25 |
| 17 | 600 | 235 | 20 | 263,2 | 263,74 | 270,27 |
| 18 | 650 | 255 | 20 | 370,9 | 255,38 | 265,32 |

FONTE: O autor (2025).

O caminho mostra que para maximizar área superficial é necessário: aumentar a temperatura, aumentar o tempo de pirólise, elevar um pouco a taxa de aquecimento. O ganho não é linear: quanto mais se avança, mais rápida é a melhoria da resposta. Pode-se seguir alguns critérios de parada durante o teste tais como: não exista um aumento consistente médio entre dois pontos consecutivos, ou a resposta experimental começar a cair, sinal de que ultrapassou máximo físico

Na Tabela 10, encontra-se as condições de pirólise das corridas: 16, 17 e 18, assim como os valores das áreas superficiais determinadas (preditas, experimental, calculada).

O modelo ajustado, previu que a área superficial iria crescer continuamente, chegando a valores ~370 m²/g a 650 °C, no entanto, experimentalmente, o valor real em 650 °C foi bem menor (255,38 m²/g) do que o previsto. Esta diferença pode ser devida a distintas causas, sendo as seguintes: extração dos parâmetros da pirólises, o modelo apenas funciona bem próximo ao ponto central onde foi ajustado, quando se trabalha afastado deste ponto, ele não captura a curvatura real da resposta, outras das causas desta diferença é devida aos fenômenos físicos que não são considerados no modelo, exemplo os materiais porosos, quando ultrapassam certas temperaturas, podem ocorrer sinterização, colapso de poros ou perda de grupos funcionais, reduzindo assim a área específica. Também o modelo matemático só vê a tendência inicial de aumento e supõe que ela continue, mas a realidade experimental tem um limite físico esta é outras das possíveis causas da diferença entre os valores do modelo de ajuste e o experimental. Por último estão as condições reais de experimentação, pequenas variações de taxa de

aquecimento real, heterogeneidade da amostra, ou diferenças de atmosfera no reator podem influenciar fortemente a resposta em temperaturas extremas.

Na prática, pode-se dizer que o ótimo real está em torno de 550–600 °C, onde o experimental ainda acompanha bem a previsão, e não em 650 °C como o modelo sugeria.

Com o fim de maximizar a variável resposta, As e encontrar o ponto ou região ótima dos fatores em estudo, dos seis experimentos propostos por o teste caminho de subida mais íngreme (*Path of Steepest Ascent*), se realizam somente os três últimos já que são os que estão fora da faixa de temperatura trabalhada no planejamento experimental (*Box Behnken*), lembrando que o fator temperatura é aquele que apresenta maior influência sobre a variável resposta.

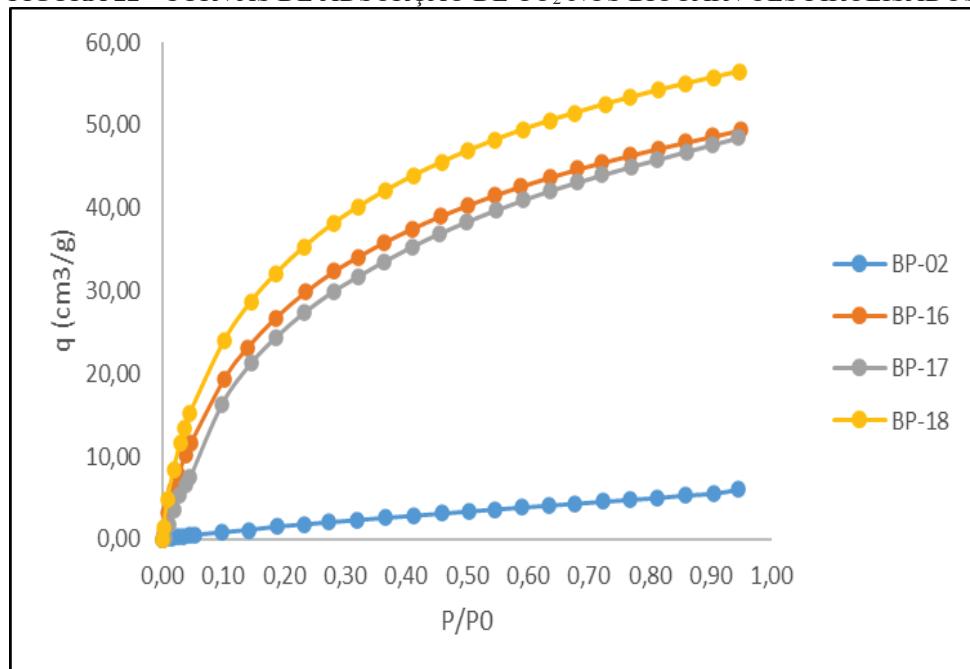
Analizando os valores obtidos tanto experimentalmente como o calculado, pode-se observar que existe uma caída do valor na área superficial de 600 para 650 °C, lembrando que esta caída é um dos critérios de parada do teste que se está utilizando para otimizar o processo de pirólise lenta em estudo. Também desde o ponto de vista do processo se conhece que a partir de temperaturas próximas a 650 °C os materiais porosos começam a diminuir sua área superficial como foi dito anteriormente nesta epígrafe.

Pode-se chegar à conclusão de que a região do ponto ótimo está entorno aos 600 °C de temperatura em um tempo de pirólise de 235 min. e uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, obtendo-se experimentalmente uma $A_s = 263,74 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta conclusão será confirmada ou não através da avaliação do potencial de adsorção de CO₂ e da avaliação energética dos biocarvões que apresentaram a maior área superficial.

4.8 Avaliação do potencial de adsorção de CO₂ dos biocarvões

A análise de adsorção de CO₂ foram realizados a quatro biocarvões pirolisados (**BP**): experimento 2 aquele que apresenta a menor área superficial 0,15 m²/g e os experimentos 16, 17 e 18 que são os que apresentam as maiores áreas superfícies as quais se observam na Tabela 10.

Na Figura 22, estão apresentadas as curvas de adsorção, onde pode-se identificar a diferença de comportamento entre eles. Os resultados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Foram escolhidos os experimentos.

FIGURA 22 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE CO₂ NOS BIOCARVÕES PIROLISADOS

FONTE: O autor (2025)

O modelo *Langmuir*, pressupõe adsorção monomolecular em sítios equivalentes, sem interação lateral entre moléculas adsorvidas. A maiores valores da capacidade da monocamada (Q_m), indica maior número de sítios ativos disponíveis por massa de adsorvente. Enquanto a maior valor da constante de Langmuir (K_L), maior é afinidade entre CO₂ e os sítios ativos.

O Modelo de Freundlich é empírico para superfícies heterogêneas e a adsorção é de multicamada. O expoente ($1/n$) indica intensidade e heterogeneidade: $0 < 1/n < 1$ indica adsorção favorável; valores menores de $1/n$ normalmente refletem maior heterogeneidade e maior intensidade de adsorção por sítios de alta energia (Mabuza; Premlall e Daramola, 2022).

Na Tabela 11, estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos em estudo, onde podemos observar o excelente ajuste para o modelo de Langmuir nas amostras BP-16, BP-17 e BP-18, com valores próximos de ($R^2 \approx 0,9980$), sugerindo que uma porção significativa da adsorção pode ser descrita por um comportamento próximo à monocamada. Em contraste, a amostra BP-02 ajustou-se melhor ao modelo de Freundlich ($R^2 \approx 0,9987$), sugerindo superfície heterogênea e provável presença de múltiplos tipos de sítios de adsorção (Zhang *et al.*, 2022).

TABELA 11 - PARÂMETROS DOS MODELOS LANGMUIR E FREUNDLICH NA ADSORÇÃO DE CO₂ DOS BIOCARVÕES EM ESTUDO

| Amostra | Modelos | | | | | |
|---------|----------------------------------------|---------------------------|----------------|------------|-------------------------------------------------------------|----------------|
| | Langmuir | | | Freundlich | | |
| | Q _m (cm ³ /g) | K _L (1/atm) | R ² | 1/n | K (cm ³ g ⁻¹ atm ^{-1/n}) | R ² |
| BP-02 | 21,58 | 0,3770 | 0,9107 | 0,8508 | 6,02 | 0,9987 |
| BP-16 | 61,41 | 4,0080 | 0,9979 | 0,4038 | 52,26 | 0,9888 |
| BP-17 | 63,71 | 3,1395 | 0,9976 | 0,4285 | 50,74 | 0,9942 |
| BP-18 | 68,50 | 4,5675 | 0,9980 | 0,3708 | 59,48 | 0,9898 |

FONTE: O autor (2025).

Relacionando os dados das tabelas 11 e 12, pode-se observar que as capacidades máximas (**Q_m**) assim como a capacidade de absorção das amostras BP-16, BP-17 e BP-18, são muito mais elevadas que o valor da amostra BP-02, assim como os altos valores da constante de Langmuir (**K_L**), demonstram afinidade significativa entre CO₂ e os materiais, compatíveis com biocarvões e carvões ativados quimicamente reportados na literatura recente, cujas capacidades típicas variam entre 1 e 5 mmol·g⁻¹ sob condições semelhantes (Zhang *et al.*, 2023; Granados-Correa *et al.*, 2024; Zhou *et al.*, 2021). Esses resultados indicam que as amostras BP-16, BP-17 e BP-18 apresentam estrutura microporosa mais desenvolvida e maior uniformidade de sítios, devido à presença de grupos funcionais básicos, enquanto BP-02 exibe heterogeneidade e menor densidade microporosa.

TABELA 12- CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂ PARA OS BIOCARVÕES EM ESTUDO.

| Amostra | Capacidade de adsorção de CO ₂ | | |
|---------|-------------------------------------------|--------|--------|
| | cm ³ /g | g/g | mmol/g |
| BP-02 | 21,58 | 0,0388 | 0,9628 |
| BP-16 | 61,41 | 0,1105 | 2,7398 |
| BP-17 | 63,71 | 0,1146 | 2,8424 |
| BP-18 | 68,5 | 0,1232 | 3,0561 |

FONTE: O autor (2025).

De forma geral, o desempenho obtido posiciona os materiais estudados em nível competitivo frente aos biossorventes descritos na literatura atual, confirmando o potencial das amostras, especialmente BP-18, para aplicações de captura de CO₂ em processos sustentáveis.

No modelo de Freundlich, os valores do parâmetro de heterogeneidade (1/n) variaram entre 0,3708 e 0,8508, com constantes de capacidade (K) compreendidas entre 6,02 e 59,48 (unidades detalhadas na Tabela 11). Em relação à qualidade dos ajustes, os coeficientes de determinação (R^2) indicam comportamentos distintos entre as amostras: para a BP-02, o modelo de Freundlich ($R^2 \approx 0,9987$) descreveu os dados experimentais com maior precisão do que o modelo de Langmuir ($R^2 \approx 0,9107$). Já para as amostras BP-16, BP-17 e BP-18, o modelo de Freundlich apresentou valores de R^2 ligeiramente inferiores, situando-se na faixa de 0,9898 a 0,9942.

TABELA 13- CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂ (mmol/g) DE BIOCARVÕES NA LITERATURA

| Estudo / Material | Condições típicas (Temperatura / Pressão / Tratamento) | Capacidade CO ₂ (mmol/g) | Referência |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| A aplicação de biocarvão para a captura de CO ₂ : influência da preparação do biocarvão. | 1 bar, ~25-298 K (temperatura ambiente), biocarvão ativado | ~2,35 | Zhang <i>et al.</i> , 2023 |
| Comportamento de adsorção de CO ₂ de um carvão ativado altamente microporoso obtido de resíduos de casca de arroz e ativado com KOH. | 1 bar, 25-45 °C, KOH-ativado | ~2,54 | Granados-Correa <i>et al.</i> , 2024 |
| Biocarvão dopado com nitrogênio a partir de palha de milho. | temperatura ambiente, dopagem de nitrogênio | ~2 – 3 ^c | Zhou <i>et al.</i> , 2021 |
| Preparação e adsorção de CO ₂ de biocarvão dopado com nitrogênio (talo de trigo / madeira + ureia/melamina). | ~40 °C, alta área superficial, ultramicroporosidade | ~3,17 ^d | Zhao <i>et al.</i> , 2025 |
| Biocarvão de cavacos de madeira com ativação por KOH (estudo de otimização) | 1 bar, ~25 °C, funcionalização química com KOH e outros | ~9,89 ^e | Faggiano <i>et al.</i> , 2025 |
| Carvão ativado de grãos residuais com ativação por K ₂ CO ₃ e modificação com nitrogênio. | 273 K, 1 bar ou próximas condições | ~5 - 5,76 ^f | Liu; Fan e Xu, 2024 |

FONTE: O autor (2025).

Na Tabela 13, pode-se observar a capacidade de adsorção de alguns biocarvões reportados em artigos recentes, pode-se destacar que os biocarvões em estudo (BP-16; BP-17 e BP-18) apresentam valores na faixa dos reportados na literatura, apresentando capacidades entre (2,74 - 3,06 mmol/g), isso as coloca acima de muitos biocarvões/modificados mais simples, ou biocarvões sem ativação química pesada, alguns biocarvões ativados ou modificados reportam valores em torno de 1 - 2,5 mmol/g, logo, o desempenho das suas melhores amostras já é bastante competitivo.

4.9 Avaliação energética e desempenho adsorvente das amostras na produção de biocarvão para captura de CO₂

O consumo da energia E(em Wh ou kWh) é proporcional a potência da mufla × tempo de operação, e depende fortemente da temperatura de operação (quanto maior T, maior o consumo real). Como não temos a potência exata, vamos comparar de forma relativa

TABELA 14- EFICIENCIA ENERGÉTICA RELATIVA DA PIRÓLISE LENTA.

| Experimento | T (°C) | t (min) | C _{adsorção} (mmol/g) | As (m ² /g) | E _{n.} Relativa (Txt) (°C.min) | Ef. ER x10 ⁻⁵ (mmol/°C. g.min) | Ef. ER (m ² /°C. g.min) |
|-------------|-----------|------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|
| BP-02 | 300 | 150 | 0,9628 | 0,154 | 45.000 | 2,14 | 3,42*10 ⁻⁶ |
| BP-16 | 550 | 215 | 2,7398 | 203,5 | 118.250 | 2,32 | 1,74*10 ⁻³ |
| BP-17 | 600 | 235 | 2,8424 | 263,7 | 141.000 | 2,02 | 1,83*10 ⁻³ |
| BP-18 | 650 | 255 | 3,0561 | 255,3 | 165.750 | 1,84 | 1,51*10 ⁻³ |

FONTE: O autor (2025)

A Tabela 14 apresenta o desempenho de quatro amostras de biocarvão pirolisado (BP-02, BP-16, BP-17 e BP-18), produzidas sob diferentes condições termoquímicas. A análise foca na capacidade de adsorção de CO₂ (C_{adsorção}) e na área superficial (As), ponderadas pelo gasto energético relativo do processo estimado pelo produto da temperatura e tempo de pirólise.

1. Influência da temperatura e do tempo

Observa-se que o aumento da severidade do tratamento térmico de 300 °C para 650 °C, impacta positivamente as propriedades do material, elevando a capacidade de adsorção de 0,9628 mmol/g (BP-02) para 3,0561 mmol/g (BP-18), na área superficial houve um salto expressivo de 0,154 m²/g para valores superiores a 250 m²/g nas maiores temperaturas, indicando a formação de uma estrutura porosa muito mais desenvolvida.

2. Eficiência Energética Relativa (E_{f,ER})

A eficiência energética é o parâmetro crucial para viabilidade industrial, pois indica quanto de propriedade desejada é obtida por unidade de energia consumida.

- Eficiência de Adsorção (E_{f,ER}): Embora o experimento BP-18 tenha a maior capacidade absoluta, o experimento BP-16 apresenta a maior eficiência ($2,32 \times 10^{-5}$). Isso significa que, proporcionalmente ao calor e tempo investidos, a 550 °C obtém-se o melhor retorno em capacidade de captura.
- Eficiência da área superficial: Notadamente, a amostra BP-02 é extremamente ineficiente ($3,42 \times 10^{-6}$), enquanto as demais mantêm patamares similares na ordem de 10^{-3} , com o pico de eficiência em BP-17 ($1,83 \times 10^{-3}$).

3. Seleção do Melhor Experimento

Considerando o equilíbrio entre desempenho técnico e custo energético, o experimento BP-16 (550 °C por 215 min) é selecionado como o mais promissor.

Justificativa para esta seleção

- 1- Máxima Eficiência de Adsorção: Apresenta o maior valor de E_{f,ER} para a capacidade de CO₂ ($2,32 \times 10^{-5}$ mmol/°C.g.min), superando até mesmo experimentos com temperaturas superiores.
- 2- Desenvolvimento Poroso: atingindo uma área superficial significativa (203,5 m²/g), suficiente para garantir bons resultados de adsorção.

3- Economia de Processo: Comparado ao BP-18, o BP-16 utiliza uma temperatura 100 °C menor e 40 minutos a menos de processamento, resultando em um consumo energético relativo ($E_{n,Relativa}$) significativamente menor 118250 e 165750 °C.min. respectivamente, sem perda drástica na performance.

Assim, BP-16 a 550 °C por 215min. e uma taxa de aquecimento de 20°C/min, representa um ponto ótimo técnico-econômico, conciliando desempenho funcional e sustentabilidade energética na obtenção de biocarvão para mitigação de emissões de carbono.

4.10 Caracterização do biocarvão nas condições ótima de pirólise lenta (BP-16)

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização físico-química do biocarvão obtido nas condições otimizadas de produção (BP-16). A caracterização tem como objetivo compreender a relação entre as propriedades estruturais, texturais e químicas do material, assim como seu desempenho na adsorção de CO₂. Para isso, foram realizadas análises de área superficial específica (BET), distribuição de poros, morfologia (MEV), composição elementar (CHN), grupos funcionais superficiais (FTIR). A partir desses resultados, buscou-se correlacionar as características obtidas com a eficiência de captura de CO₂, de modo a evidenciar os fatores que tornam o biocarvão BP-16 o material mais eficiente e energeticamente favorável entre as condições avaliadas.

4.10.1 Análise elementar e teor de cinzas

A análise elementar das amostras lignina *Kraft* (LK) e biocarvão pirolisado (BP-16) permitiu determinar as porcentagens dos principais elementos (C, H, N, S e O) como se observa na Tabela 15, bem como o teor de cinzas, fornecendo informações essenciais sobre a composição química e o grau de carbonização dos materiais.

A amostra LK apresentou 57,7 % de carbono, 5,51 % de hidrogênio, 0,11 % de nitrogênio, 2,29 % de enxofre e 33,19 % de oxigênio, enquanto a amostra BP-16 apresentou 75,16 % de carbono, 1,84 % de hidrogênio e 11,3 % de oxigênio, não sendo detectadas quantidades significativas de nitrogênio e enxofre. Esses resultados indicam uma diferença

marcante no nível de carbonização entre as duas amostras, confirmado que a BP-16 foi obtida sob condições severas de pirólise, enquanto a LK é simplesmente a matéria prima.

TABELA 15- COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA LK E DO BIOCARVÃO.

| Amostra | Composição (%, m/m) | | | | | | Razão atômica | |
|---------|---------------------|------|------|-------------------|-------|--------|---------------|------|
| | C | H | N | S | O* | Cinzas | H/C | O/C |
| LK | 57,7 | 5,51 | 0,11 | 2,29 ^a | 33,19 | 1,2 | 0,10 | 0,58 |
| BP-16 | 75,16 | 1,84 | 0 | 0 | 11,3 | 11,7 | 0,02 | 0,15 |

FONTE: O autor (2025).

a) Reportado Por Suota, 2022

* Calculado por diferença (100 % - C (%) – H (%) – N (%) – S (%) – cinzas %))

As razões atômicas H/C e O/C calculadas, corroboram essa tendência de carbonização. A amostra LK apresentou valores de H/C=0,10 e O/C=0,58, ao passo que a BP-16 exibiu razões significativamente menores, com H/C=0,02 e O/C=0,15. Tais índices evidenciam que a BP-16 possui uma estrutura altamente aromática e condensada, caracterizada pelo baixo teor de hidrogênio e de grupos funcionais oxigenados — propriedades típicas de materiais com elevada estabilidade térmica e resistência à degradação microbiana.

Em contrapartida, a amostra LK apresenta uma estrutura menos carbonizada e mais funcionalizada. A maior presença de grupos polares oxigenados nessa amostra pode favorecer interações químicas com nutrientes, íons metálicos e moléculas orgânicas em sistemas ambientais, conferindo-lhe características distintas de reatividade.

O teor de cinzas, associado à fração inorgânica presente no material, complementa essa análise ao indicar a quantidade de minerais e impurezas retidas após a carbonização. Valores mais elevados de cinzas estão geralmente relacionados à presença de compostos minerais herdados da biomassa original ou à formação de óxidos metálicos durante o processo térmico.

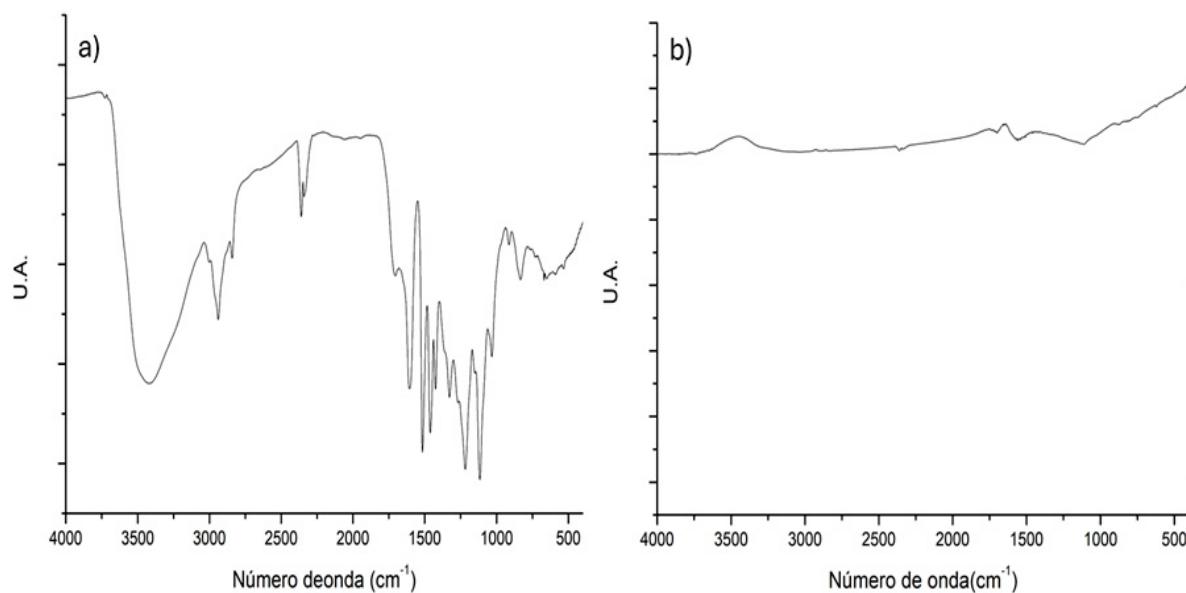
Essa fração inorgânica influencia tanto a capacidade de adsorção quanto o potencial de aplicação do biocarvão no solo, uma vez que pode afetar o pH, a capacidade de troca catiônica e a disponibilidade de nutrientes. Assim, os resultados obtidos revelam que a amostra BP-16 apresenta maior estabilidade e potencial para sequestro de carbono, enquanto a amostra LK, com maior teor de oxigênio e grupos funcionais, mostra-se mais adequada para aplicações voltadas à melhoria de propriedades químicas e físico-químicas do solo.

4.10.2 Grupos funcionais por FTIR

Na Figura 23, no espectro (a), relativo à lignina *Kraft* (LK), observa-se uma série de bandas bem definidas em torno de 3400-3200 cm⁻¹, 1700-1600 cm⁻¹ e na região de 1500 a 600 cm⁻¹, indicando a presença de grupos funcionais aromáticos, estiramentos de O–H e bandas de esqueleto aromático. Isso sugere que a estrutura da lignina foi funcionalizada, mantendo as características aromáticas e incluindo novos grupos que se acoplaram à estrutura original (por exemplo, unidades de poliéster ou monômeros).

Por outro lado, no espectro (b) (biocarvão pirolisado BP-16), nota-se um padrão quase plano, com intensidade muito baixa de absorção em praticamente todas as faixas, sem picos bem pronunciados correspondentes a grupos funcionais ativos, isso indica que o BP-16 é um material quimicamente bastante inerte ou com grupos funcionais não IR ativos e com concentrações muito baixas desses grupos. A ausência de bandas intensas sugere que o BP-16 não possui muitos grupos polares (OH, C=O, C–O) ou que estes estão em quantidades muito reduzidas, o que o torna muito distinto em relação à lignina *Kraft*.

FIGURA 23– ESPECTROS DE FTIR DA LK (a) E DO BP-16 (b), ADQUIRIDOS NO MODO DE TRANSMITÂNCIA A PARTIR DE PASTILHAS DE KBr (0,5% m/m).



FONTE: O autor (2025).

Comparando com a literatura recente, muitos trabalhos de modificação de LK, apontam que, novas bandas ou deslocamentos nas bandas de O–H e C=O são esperados como evidência

de modificação estrutural, exemplo, no trabalho de Li *et al.* (2021), sobre lignina-g-PCL, que observa alterações nas intensidades e posições de bandas no infravermelho. Também, revisões recentes sobre copolímeros lignina-poliéster destacam que a introdução de cadeias poliméricas impõe novas vibrações de estiramento e deformação que podem se sobrepor às do esqueleto aromático original da lignina (Kim e Chung, 2024). Nesse contexto, o seu espectro (a) parece estar de acordo com esses relatos: ele manifesta bandas adicionais e alterações de intensidade indicativas de *Kraft*. Já o espectro (b), por sua vez, se aproxima de um material “neutro” no infravermelho, o que sugere que o BP-16 não passou por modificações químicas intensas — ou que seu grau de funcionalização é muito baixo (Sun *et al.*, 2024).

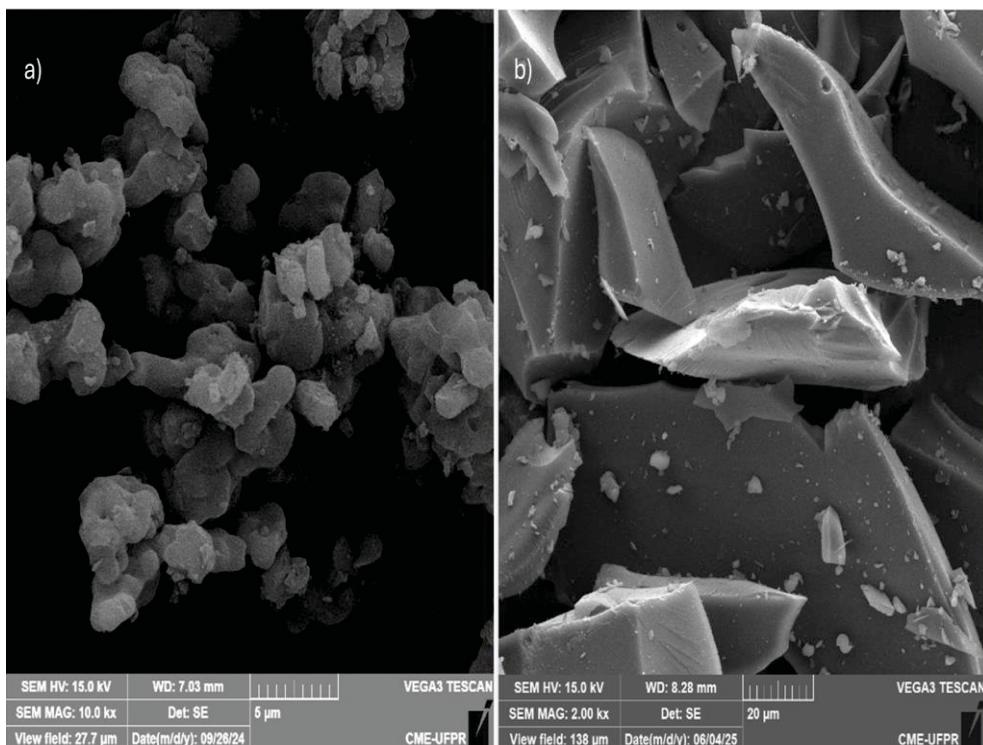
Em suma, o gráfico **(a)** revela que a lignina *Kraft* manteve seu núcleo aromático e ganhou grupos funcionais adicionais, enquanto o **(b)** caracteriza um material (BP-16) com pouca ou nenhuma funcionalização expressiva visível por FTIR. Essa diferença confirma que a modificação por *Kraft* realmente alterou a estrutura química da lignina de forma detectável por espectroscopia infravermelha, o que está em conformidade com os padrões observados na literatura moderna de síntese de lignina modificada.

4.10.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 24, mostra micrografias por MEV das amostras de lignina *Kraft* (a) e do biocarvão pirolisado BP-16 (b), permitindo observar as transformações morfológicas impostas pelo processo de pirólise.

Comparando com estudos recentes, essas observações estão em consonância com trabalhos que relatam que a pirólise de biomassas ricas em lignina gera biocarvão com superfície mais porosa, fissurada e com maior grau de condensação aromática. Por exemplo, um estudo de (Zhong *et al.*, 2023), mostrou que biocarvões derivados de lignina *Kraft*, tratados com micro-ondas, apresentaram elevadas áreas específicas de superfície e incremento marcante na porosidade após remoção de materiais voláteis e promoção de estrutura mais ordenada. Outro estudo recente usando técnicas de tomografia para biomassa vegetal demonstrou que, com o aumento da temperatura de pirólise, há crescimento da porosidade total e do volume de poros abertos, além de redução de poros fechados padrões que refletem bem a transição que observamos entre a lignina original e o biocarvão BP-16 (Somboon *et al.*, 2025).

FIGURA 24 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA LK (a) E BP-16 (b)



FONTE: O autor (2025).

Assim, os resultados da morfologia por MEV da presente pesquisa confirmam os comportamentos documentados na literatura recente: pirólise mais intensa leva à formação de biocarvão com superfícies mais irregulares, maior desenvolvimento de fissuras e poros visíveis, estrutura mais compacta, e menor presença de componentes alifáticos voláteis. Essa mudança estrutural é crítica para aplicações em adsorção, estabilidade química, retenção de água e interações químicas no solo, tornando o BP-16 promissor conforme os padrões observados em trabalhos contemporâneos.

Na Tabela 16, estão algumas propriedades texturais do biocarvão pirolisado (BP)-16 e da LK. O biocarvão BP-16 apresentou uma evolução estrutural expressiva em comparação à sua matéria-prima precursora (LK). A área superficial específica elevou-se de $6,321\text{ m}^2/\text{g}$ (lignina *Kraft* LK) para $203,5\text{ m}^2/\text{g}$ no BP-16, representando um aumento de aproximadamente 32 vezes e evidenciando um desenvolvimento extensivo de superfície durante o processo de pirólise. De forma análoga, o volume de poros do BP-16 ($2,7 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^3/\text{g}$) demonstrou um crescimento de várias ordens de magnitude em relação ao material original ($0,6 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}$), o que reflete uma expansão massiva da porosidade e, consequentemente, da capacidade absorptiva.

TABELA 16- PROPRIEDADES TEXTURAIS DA LK E DO BP-16.

| Parâmetros | LK | BP-16 |
|--------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Área superficial (m^2/g) | 6,321 | 203,51 |
| Volume de poros (cm^3/g) | $0,6 * 10^{-2}$ | $2,7 * 10^{-2}$ |
| Raio médio dos poros (\AA) | 22,362 | 17,286 |

FONTE: O autor (2025).

Simultaneamente, o raio médio de poros sofreu uma redução de 22,362 Å para 17,286 Å (decréscimo de aproximadamente 22,7%). Esse comportamento sugere que a pirólise não apenas ampliou a porosidade total, mas também favoreceu a fragmentação de poros maiores e a criação de uma rede de microporos e mesoporos. Em conjunto, esses resultados indicam que o biocarvão BP-16 possui potencial superior para a adsorção de gases e contaminantes, além de oferecer uma maior área disponível para reações catalíticas ou para o uso como condicionador de solos, quando comparado à lignina *Kraft in natura*.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente estudo demonstrou que a pirólise lenta da lignina *Kraft* de espécies folhosas, conduzida em atmosfera inerte, constitui uma estratégia eficaz para a produção de biocarvões com elevada capacidade absortiva.

A otimização das variáveis operacionais (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência) permitiu a obtenção de materiais com áreas superficiais significativamente ampliadas, tornando-os aptos para aplicações ambientais e industriais.

A matéria-prima precursora caracterizou-se pelo baixo teor de cinzas e por uma estrutura compacta, atributos que favoreceram sua conversão termoquímica em biocarvão.

As condições otimizadas, estabelecidas a partir da máxima eficiência de adsorção de CO₂ e do melhor balanço energético, foram: temperatura de 550 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/min e tempo de residência de 215 minutos (experimento BP-16). Sob tais condições, obteve-se um biocarvão com área superficial de 203,51 m²/g.

A valorização da lignina como precursor de adsorventes de alto valor agregado representa uma alternativa sustentável para a indústria de papel e celulose, contribuindo diretamente para a mitigação de impactos ambientais relacionados à emissão de gases de efeito estufa.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação de composição granulométrica.** Rio de Janeiro: 2003.

AHMAD, Ejaz; PANT, Kamal K. Lignin conversion: a key to the concept of lignocellulosic biomass-based integrated biorefinery. In: **Waste biorefinery**. Elsevier, 2018. p. 409-444.

ALHO, Carlos Francisco Brazão Vieira *et al.* Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de Pinus sp e Eucalyptus sp. 2012.

AVELLA, A.; RUDA, M.; GIOIA, C.; SESSINI, V.; ROULIN, T.; CARRICK, C.; VERENDEL, J.; LO RE, G. Lignin valorization in thermoplastic biomaterials: from reactive melt processing to recyclable and biodegradable packaging. **Chemical Engineering Journal**, v. 463, p. 142245, 2023.

AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 2013.

BORELLA, Matteo *et al.* A study of the pyrolysis products of *Kraft* lignin. **Energies**, v. 15, n. 3, p. 991, 2022.

BRIDGWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BUSCA, Guido *et al.* On the Exploitation of Lignin Slow Pyrolysis Products. **Energies**, v. 18, n. 4, p. 943, 2025

CAPANEMA, Ewellyn A.; BALAKSHIN, Mikhail. Plantrose lignins: a new type of technical lignins. In: Proceedings of the 18th international symposium on wood, fiber and pulping chemistry, Vienna, Austria, September. 2015.

CEN, Kehui *et al.* Investigation of the relevance between biomass pyrolysis polygeneration and washing pretreatment under different severities: Water, dilute acid solution and aqueous phase bio-oil. **Bioresource technology**, v. 278, p. 26-33, 2019.

CHEN, Dengyu *et al.* Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: Effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135253, 2022.

CHERPOZAT, Lucie; LORANGER, Eric; DANEAULT, Claude. Ultrasonic pretreatment of soft wood biomass prior to conventional pyrolysis: Scale-up effects and limitations. **Biomass and Bioenergy**, v. 124, p. 54-63, 2019.

DA SILVA MOTA, F. D. A. *et al.* Pirólise da biomassa lignocelulósica: Uma revisão pyrolysis of lignocellulose biomass: A review. **Rev. GEINTEC**, v. 5, p. 2511-2525, 2015.

DE OLIVEIRA, Francisca F. *et al.* Reactive adsorption of parabens on synthesized micro-and mesoporous silica from coal fly ash: pH effect on the modification process. **ACS omega**, v. 5, n. 7, p. 3346-3357, 2020.

DESSBESELL, Luana *et al.* Global lignin supply overview and *Kraft* lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109768, 2020.

DISSANAYAKE, Pavani Dulanja *et al.* Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109582, 2020.

FAN, Y.; ZHANG, Z.; WANG, Z.; YU, H.; KONG, X.; LI, P.; LI, M.; XIAO, R.; LIU, C. Radical footprinting and regularity revealing during the pyrolysis of technical lignins. **Bioresource Technology**, v. 360, p. 127648, 2022.

FAGGIANO, Antonio *et al.* Optimizing CO₂ capture: Effects of chemical functionalization on woodchip biochar adsorption performance. **Journal of Environmental Management**, v. 380, p. 125059, 2025.

FIGUEIRÊDO, M. B. *et al.* Pyrolytic lignin: a promising biorefinery feedstock for the production of fuels and valuable chemicals. **Green Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 4680-4702, 2022.

FONSECA, Larissa Amorim; DE CASTRO, Mayron Mairink Franco; PEREIRA, Margarete Aparecida. Estudo das características do carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar na adsorção do Chumbo em efluentes industriais. 2021.

GRANADOS-CORREA, Francisco *et al.* CO₂ adsorption behavior of a highly-microporous KOH-activated carbon obtained from rice husk waste: kinetic and equilibrium studies. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 22, n. 2, p. 181-187, 2024.

GUO, Shifang *et al.* Recent advances in biochar-based adsorbents for CO₂ capture. **Carbon Capture Science & Technology**, v. 4, p. 100059, 2022.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Progress of the applications of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110124, 2020.

HUANG, Ming *et al.* Enhancement of the production of bio-aromatics from renewable lignin by combined approach of torrefaction deoxygenation pretreatment and shape selective catalytic fast pyrolysis using metal modified zeolites. **Bioresource technology**, v. 301, p. 122754, 2020.

HUANG, Ming *et al.* Bio-BTX production from the shape selective catalytic fast pyrolysis of lignin using different zeolite catalysts: Relevance between the chemical structure and the yield of bio-BTX. **Fuel Processing Technology**, v. 216, p. 106792, 2021.

JIANG, D.; LI, H.; WANG, S.; CHENG, X.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Insight the CO₂ adsorption onto biomass-pyrolysis derived char via experimental analysis coupled with DFT calculation. **Fuel**, v. 332, 2023.

JIANFEI, Yang *et al.* Combustion characteristics of bamboo lignin from *Kraft* pulping: Influence of washing process. **Renewable Energy**, v. 162, p. 525-534, 2020.

KIM, Sundol; CHUNG, Hoyong. Biodegradable polymers: from synthesis methods to applications of lignin-graft-polyester. **Green Chemistry**, v. 26, n. 21, p. 10774-10803, 2024.

KOISNI, L.; GAGNÉ, A.; MAKI, K.; HOLT-HINDLE, P.; PALEOLOGOU, M. LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5152–5159, 2016.

KUMAR, Adarsh *et al.* Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 235-271, 2020.

LENG, L. *et al.* An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 144204, 2021.

LI, Mi *et al.* Synthesis and Characterization of Lignin-grafted-poly (ϵ -caprolactone) from Different Biomass Sources. **New biotechnology**, v. 60, p. 189-199, 2021.

LIU, Rui *et al.* Lignin-based micro-and nanomaterials and their composites in biomedical applications. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4266-4283, 2020.

LIU, Zhenzhen; FAN, Wenlai; XU, Yan. Synthesis and characterisation of K₂CO₃-activated carbon produced from distilled spent grains for the adsorption of CO₂. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 23, p. 34726-34737, 2024.

LUCARONI, Ana C. Pirólise Lenta de Ligninas Técnicas: Caracterização das Frações Condensada e Sólida e Avaliação do Potencial de Adsorção de CO₂ dos Biocarvões. Dissertação de Mestrado, Curitiba, Brasil, 2023.

MABUZA, Major; PREMLALL, Kasturie; DARAMOLA, Michael O. Modelling and thermodynamic properties of pure CO₂ and flue gas sorption data on South African coals using Langmuir, Freundlich, Temkin, and extended Langmuir isotherm models. **International Journal of Coal Science & Technology**, v. 9, n. 1, p. 45, 2022.

MAMAGHANI, Zahra Ghanbarpour; HAWBOLDT, Kelly A.; MACQUARRIE, Stephanie. Adsorption of CO₂ using biochar-review of the impact of gas mixtures and water on adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109643, 2023.

MATHEW, Anil K. *et al.* Lignocellulosic biorefinery wastes, or resources?. In: Waste biorefinery. Elsevier, 2018. p.267-297.

MATOS, Inês; BERNARDO, Maria. Processos termoquímicos de conversão de biomassa em energia e outros compostos. **Biorrefinarias** 22, p. 23, 2022.

MDPI. Slow pyrolysis as a method of treating household biowaste and agricultural residues. *Applied Sciences*, v. 15, n. 14, p. 7858, 2025.

MISHRA, Ranjeet Kumar *et al.* Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A review on types of feedstocks, chemical compositions, operating parameters, techno-economic study, and life cycle assessment. *Fuel*, v. 343, p. 127968, 2023.

MOREIRA, Sarah Abreu *et al.* Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 22, p. 10462-10475, 2016.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

PEREIRA, Ivaneide Magali do Nascimento *et al.* Teoria e prática na lei de resfriamento de Newton. 2019.

SAFARIAN, Sahar. Performance analysis of sustainable technologies for biochar production: A comprehensive review. *Energy Reports*, v. 9, p. 4574-4593, 2023.

SANTANA, Giuliana Buzelli *et al.* Aplicação da semente de moringa (*Moringa oleifera*) como coagulante natural no tratamento de efluente de uma indústria de tintas no Ceará. 2020.

SHI, J.; LI, W.; WANNINAYAKE, N.; GAO, X.; LI, M.; PU, Y.; KIM, D. Y.; RAGAUSKAS, A. J. Mechanistic insight into lignin slow pyrolysis by linking pyrolysis chemistry and carbon material properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 42, p. 15843–15854, 2020.

SIKARWAR, V. S. *et al.* An overview of advances in biomass gasification. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 10, p. 2939–2977, 2016.

SLUITER, A. *et al.* Standard Method for Determination of Total Solids in Biomass. 2008.

SOMBOON, Saowalak *et al.* Transformations in physicochemical properties and pore structure of biochar derived from rice straw revealed by synchrotron techniques. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 23641, 2025.

SORDI, Aexandre *et al.* Gaseificação de biomassa e célula a combustível: sistema com célula tipo PEMFC. **Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.

SOUZA, R. E. *et al.* A review on lignin sources and uses. *J Appl Biotechnol Bioeng*, v. 7, n. 3, p. 100-105, 2020.

SUN, Zhuozhuo *et al.* In-situ DRIFTS insights into the evolution of surface functionality of biochar upon thermal air oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 370, p. 122582, 2024.

SUOTA, M. Juliane *et al.* Lignin functionalization strategies and the potential applications of its derivatives–A Review. **BioResources**, v. 16, n. 3, p. 6471, 2021.

SUOTA, Maria Juliane *et al.* Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. **Industrial crops and products**, v. 173, p. 114138, 2021.

SUOTA, Maria J. Caracterização e Pirólise Assistida por Microondas de Ligninas Lignoforce™. Teses de Doutorado, Curitiba, Brasil, 2022.

SUZANO, Ecolig. **Pioneerismo e Inovação.** Disponível em: <https://www.suzanoecolig.com.br/estrutura-e-pioneerismo/>. Acesso em: 01 de out. De 2023.

TAHER, Muhammad Abu *et al.* Lignin Modification for Enhanced Performance of Polymer Composites. **ACS Applied Bio Materials**, v. 6, n. 12, p. 5169-5192, 2023.

TAN, H. *et al.* A review on the comparison between slow pyrolysis and fast pyrolysis on the quality of lignocellulosic and lignin-based biochar. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2021. p. 012075.

TOLEDO, Jennifer Allana Guimarães; ALMEIDA, Andressa Silva Campos; D'AMELIO, Monica Tais Siqueira. Estudo da Adsorção de Chumbo Utilizando Bagaço de Cana-de-Açúcar Ativado. **Ensaios Usf,[SL]**, p. 43-62, 2020.

TRIBOT, Amélie *et al.* Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 228-240, 2019.

VILAS-BOAS, A. C. M. *et al.* Biochar from slow pyrolysis of biological sludge and its use in agricultural soils. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n. 4, p. 1054-1072, 2021.

WANG, Duo *et al.* Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 723, p. 137775, 2020.

WST – IWA Publishing. Biochar from waste biomass, its fundamentals, and applications in environmental remediation. **Water Science and Technology**, v. 89, n. 5, p. 1211-1225, 2024.

YEK, Peter Nai Yuh *et al.* Engineered biochar via microwave CO₂ and steam pyrolysis to treat carcinogenic Congo red dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122636, 2020.

ZHAO, Wenxia *et al.* Preparation and CO₂ adsorption of N-doped biochar and effect of acetone on its adsorption performance. **Journal of Environmental Management**, v. 389, p. 126041, 2025.

ZHANG, Jiajun; ZHANG, Xiaolei. The thermochemical conversion of biomass into biofuels. In: **Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy**. Woodhead Publishing, 2019. p. 327-368.

ZHANG, X.; CAO, L.; XIANG, W.; XU, Y.; GAO, B. Preparation and evaluation of fine-tuned micropore biochar by lignin impregnation for CO₂ and VOCs adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 295, 2022.

ZHANG, Chen *et al.* The application of biochar for CO₂ capture: influence of biochar preparation and CO₂ capture reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 42, p. 17168-17181, 2023.

ZHONG, Na *et al.* Microwave-assisted catalytic pyrolysis of commercial residual lignin with in-situ catalysts to produce homogenous bio-oil and high-yield biochar with enriched pores. **energy conversion and management**, v. 295, p. 117620, 2023.

ZHOU, Yunlong *et al.* Adsorption of CO₂ by nitrogen doped corn straw based biochar. **Arabian journal of geosciences**, v. 14, n. 18, p. 1875, 2021.

ZHU, Xianqing *et al.* Catalytic pyrolysis of biomass with thermal treatment products of spent lithium-ion batteries for the upgrading of bio-oil and syngas. **Fuel**, v. 326, p. 125018, 2022.

APÊNDICE

FIGURA A1 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESORÇÃO DE N₂.

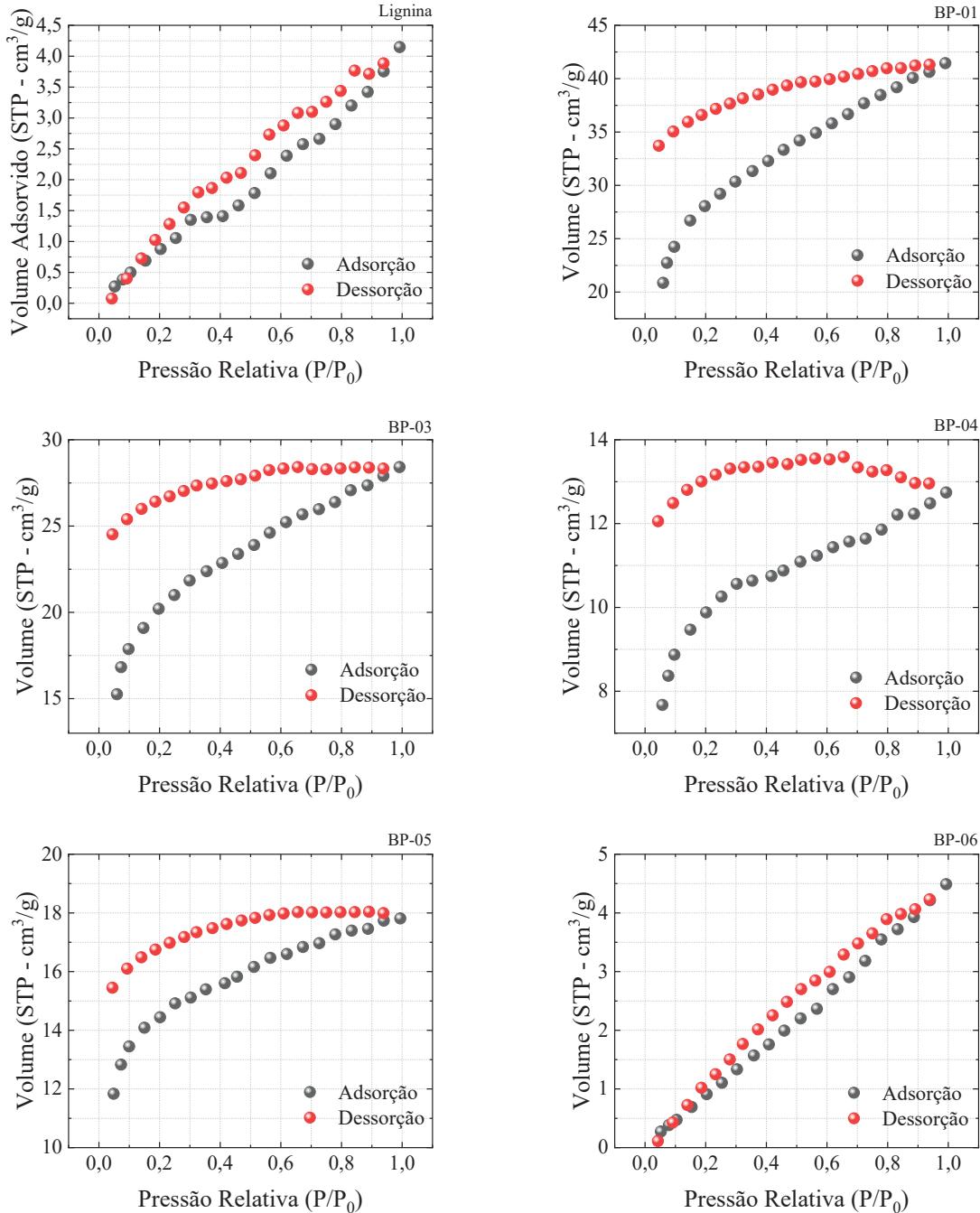


FIGURA A1 - CONTINUAÇÃO

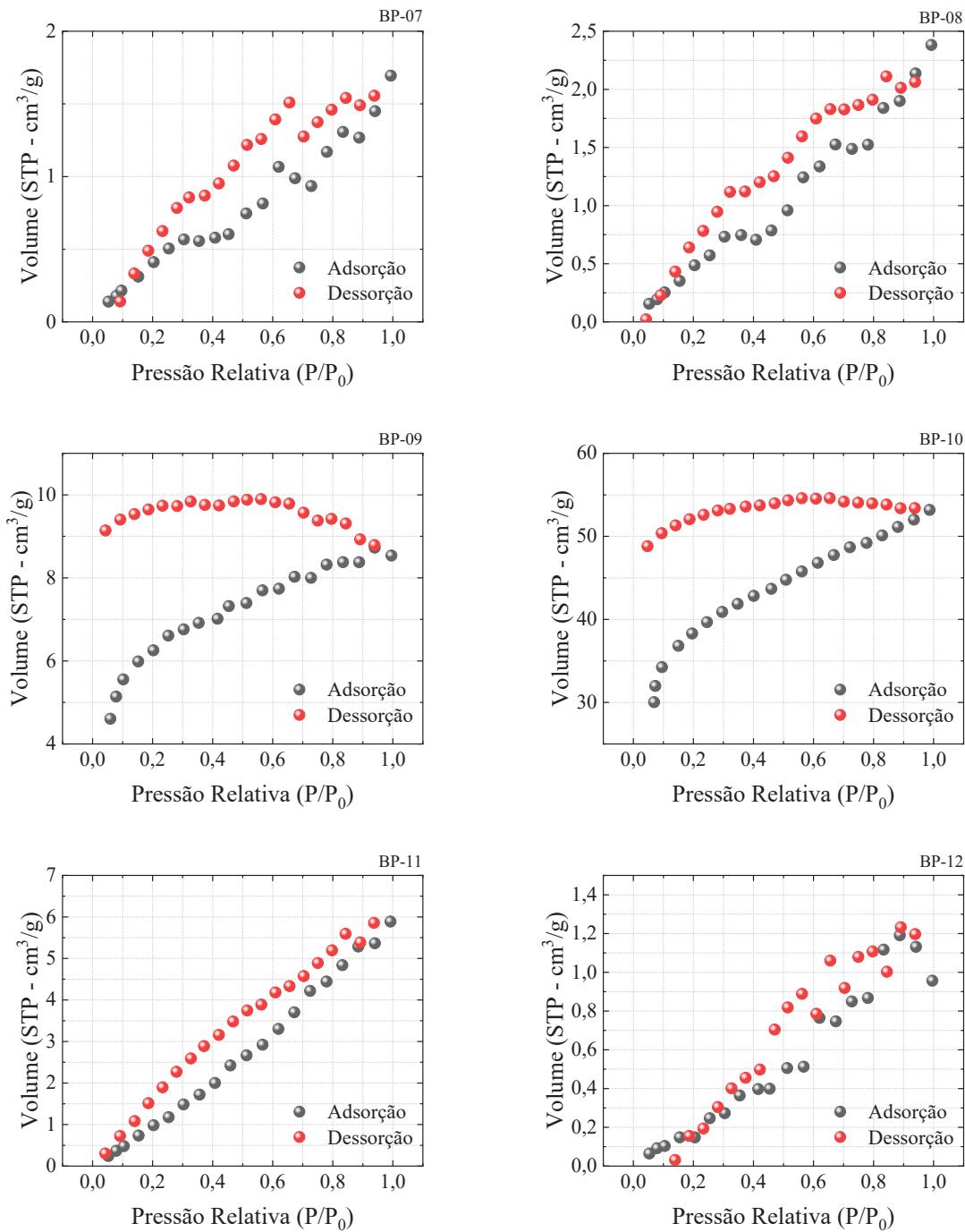


FIGURA A1 - CONTINUAÇÃO

