



**Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química**



**AVALIAÇÃO DE CARVÕES VEGETAIS, CARVÕES VEGETAIS ATIVADOS,
CASCA DE ARROZ E FOSFOGESSO COMO MATERIAIS ABSORVEDORES
EM PROCESSOS DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS**

GABRIELA GIL DE OLIVEIRA

Uberlândia - MG

2021



**Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química**



**AVALIAÇÃO DE CARVÕES VEGETAIS, CARVÕES VEGETAIS ATIVADOS,
CASCA DE ARROZ E FOSFOGESSO COMO MATERIAIS ABSORVEDORES
EM PROCESSOS DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS**

GABRIELA GIL DE OLIVEIRA

Orientadores: Profa. Dra. Marina Seixas Pereira
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Química.

Uberlândia – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

O48 2021	<p>Oliveira, Gabriela Gil de, 1996- Avaliação de carvões vegetais, carvões vegetais ativados, casca de arroz e fosfogesso como materiais absorvedores em processos de aquecimento por micro-ondas [recurso eletrônico] / Gabriela Gil de Oliveira. - 2021.</p> <p>Orientadora: Marina Seixas Pereira. Coorientadora: Carlos Henrique Ataíde. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.235 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Pereira, Marina Seixas, 1985- , (Orient.). II. Ataíde, Carlos Henrique, 1956- , (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
-------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 08/2021, PPGEQ				
Data:	29 de abril 2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	10h57
Matrícula do Discente:	11912EQU004				
Nome do Discente:	Gabriela Gil de Oliveira				
Título do Trabalho:	Avaliação de carvões vegetais, carvões vegetais ativados, casca de arroz e fosfogesso como materiais absorvedores em processos de aquecimento por micro-ondas				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Carbonização sustentável para valorização de diversos tipos de biomassas: produção de carvão siderúrgico, de biocarvão e carvão ativado				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Curt Max de Ávila Panisset - Petrobras; Danylo de Oliveira Silva - FEQUI/UFU; Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU e Marina Seixas Pereira - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Marina Seixas Pereira apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marina Seixas Pereira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/04/2021, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danylo de Oliveira Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/04/2021, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Curt Max de Ávila Panisset, Usuário Externo**, em 29/04/2021, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/04/2021, às 11:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2726194** e o código CRC **EF9EA00A**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo constante sustento e graça sobre minha vida e por me permitir crescer através da experiência que foi o mestrado.

Aos meus pais, Glauciene e Joel, e também à minha avó, Helena, por oferecer mais que o necessário para minha formação acadêmica e pessoal.

Ao querido Thiago, pelo amor, ajuda e incentivo diários, mesmo à distância.

À minha orientadora Marina Seixas, que além de toda a paciência, incentivo e direcionamento fundamentais para a realização deste trabalho, me ensinou também valores pessoais e profissionais através de seu exemplo.

Ao meu coorientador Carlos Henrique Ataíde, pela atenção e ensinamentos dispensados.

Aos colegas Ana Carolina, Heitor, João Mauro, José Alair, Keycianne, Leonardo, Marcus, Thaís e Vinícius, que colaboraram muito neste trabalho, sempre dispostos a me ajudar de várias formas e em diferentes momentos.

Ao Prof. Cláudio Duarte, pela ajuda e atenção mesmo diante de tantos afazeres.

Ao técnico Rafael Heilbuth, pela gentileza em realizar análises importantes para este estudo.

Ao Laboratório Multiusuário do Pontal/UFU, representado pelo Prof. Anizio Faria, pelas análises ASAP.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo financiamento através da bolsa de mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU, pela assistência e estrutura disponibilizadas.

Resumo

O aquecimento por micro-ondas apresenta vantagens como rapidez, seletividade e facilidade de controle operacional. Porém, para a efetividade do aquecimento, é necessário que haja interação apropriada entre o material de interesse e as micro-ondas. Isso se deve ao fato de existirem diferentes formas de atuação das ondas eletromagnéticas sobre os materiais, podendo elas ser refletidas, absorvidas ou não sofrerem nenhuma atenuação ao incidirem sobre a matéria. Diante disto, surge a necessidade da investigação e uso dos chamados materiais absorvedores, que são capazes de absorver a energia das micro-ondas dissipando-a sob a forma de calor. O presente trabalho teve como objetivo avaliar como carvões vegetais ativados e não ativados, casca de arroz e fosfogesso afetam a eficiência do processo de aquecimento por micro-ondas e investigar seu potencial como materiais absorvedores. Os carvões são provenientes da carbonização de madeira *Eucalyptus urograndis*, endocarpo do fruto de palmeira macaúba e lignina. Testes de aquecimentos foram realizados misturando-se cada um dos materiais com areia, que é um material transparente à radiação micro-ondas. Foram realizados Planejamentos Fatoriais 3^k cujas variáveis independentes foram a potência do forno micro-ondas e a concentração mássica dos materiais analisados em mistura com areia. A variável dependente analisada foi a taxa de aquecimento. Ambas as variáveis independentes exerceram influência significativa e positiva sobre a taxa de aquecimento dos carvões vegetais não ativados e ativados e da casca de arroz. Para o fosfogesso, houve efeito significativo apenas da potência da radiação. O processo de ativação do carvão também provocou aumento no seu potencial de absorção e de aquecimento, devido à maior área superficial gerada. Os maiores valores de taxa de aquecimento foram obtidos nos testes com carvão ativado de madeira eucalipto. As propriedades dielétricas foram medidas pelo método de sonda coaxial, obtendo-se valores característicos de materiais absorvedores tanto para os carvões vegetais não ativados e ativados quanto para a casca de arroz. Os resultados alcançados para o fosfogesso indicaram inabilidade de absorção de micro-ondas.

Palavras-chave: absorção de radiação, aquecimento dielétrico, propriedades dielétricas, materiais carbonáceos, resíduos agroindustriais.

Abstract

Microwave heating has advantages such as speed, selectivity and simple operational control. However, for an effective heating, an appropriate interaction between the material of interest and the microwave is necessary. This is due to the fact that there are different forms of electromagnetic waves acting on materials, which can be reflected, absorbed or not suffer any attenuation when it contacts the matter. In view of this, there is a demand for research and use of the so-called absorber materials, which are able to absorb microwave energy and dissipate it in the form of heat. The present work aimed to evaluate how activated and non-activated carbon, rice husk and phosphogypsum, affect the efficiency of microwave heating process and investigate their behavior as absorbent materials. The charcoals are derived from *Eucalyptus urograndis* wood, endocarp from the fruit of macauba and lignin. Heating tests were performed by mixing each material with sand, which is a material transparent to microwave radiation. A 3^k Factorial Design of Experiments (DOE) was performed, in which the studied factors were the microwave power and the mass concentration of materials in a mixture with sand. The dependent variable analyzed was the heating rate. Both factors had a significant and positive influence on the heating rate of non-activated and activated carbon and rice husk. For phosphogypsum, the heating rate was affected only by the microwave power. Besides that, carbon activation process increased the absorption and heating potential, due to the greater surface area generated by the process. The highest values of heating rate were obtained in the tests carried out with eucalyptus wood activated carbon. Dielectric properties were measured by coaxial probe method, obtaining characteristic values of absorbent materials for non-activated and activated carbons and for rice husk. Results achieved for phosphogypsum indicate inability of microwave absorption.

Keywords: radiation absorption, dielectric heating, dielectric properties, carbonaceous materials, agroindustrial waste.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Campo Eletromagnético.....	17
Figura 2.2 - Espectro eletromagnético.....	18
Figura 2.3 - Tipos de interação entre radiação micro-ondas e materiais.....	21
Figura 2.4 - Moléculas dipolo sofrendo rotação causada pela variação do campo elétrico (A), moléculas girando e interagindo através da fricção, gerando calor (B).....	21
Figura 2.5 - Polarização interfacial de cargas devido à incidência de campo elétrico.....	24
Figura 2.6 - Polarização interfacial de sólido carbonáceo.....	24
Figura 2.7 - Estrutura interna do fruto de palmeira macaúba.....	29
Figura 2.8 - Pilha de fosfogesso em Uberaba, Minas Gerais.....	33
Figura 3.1 - Carvão produzido a partir do endocarpo do fruto de macaúba (A), de madeira <i>Eucalyptus urograndis</i> (B) e de lignina (C).....	37
Figura 3.2 - Casca de arroz triturada.....	37
Figura 3.3 - Fosfogesso.....	38
Figura 3.4 - Aparato para medidas dielétricas.....	40
Figura 3.5 - Unidade experimental de aquecimento por micro-ondas.....	42
Figura 3.6 - Ação do agente ativante no processo de ativação química.....	43
Figura 3.7 - Unidade experimental para ativação de carvão.....	43
Figura 3.8 - Reator para ativação de carvão (A) e vista superior do interior do reator (B)	44
Figura 3.9 - Ação das micro-ondas sobre a mistura do material absorvedor com areia.....	45
Figura 4.1 - Imagens do carvão vegetal de eucalipto não ativado (A) e ativado (B), carvão de endocarpo de macaúba não ativado (C) e ativado (D), carvão de lignina não ativado (E) e ativado (F), casca de arroz (G) e fosfogesso (H) pelo método MEV.....	50
Figura 4.2 - Distribuição granulométrica dos carvões vegetais de eucalipto (A), de macaúba (B) e de lignina (C) e do fosfogesso (D).....	51
Figura 4.3 – Distribuição granulométrica da casca de arroz por imagem digital.....	52
Figura 4.4 - Comparação entre curvas de aquecimento.....	59
Figura 4.5 - Superfícies de resposta em relação à taxa de aquecimento para casca de arroz (A) e fosfogesso (B).....	64

Figura 4.5 - Perfis de temperatura para casca de arroz (A) e fosfogesso (B).....	65
Figura 4.6 - Superfícies de resposta em relação à taxa de aquecimento para os carvões vegetais de madeira eucalipto (A), endocarpo de macaúba (B) e lignina (C).....	67
Figura 4.7 - Perfis de temperatura para carvão vegetal de madeira eucalipto (A), endocarpo de macaúba (B) e de lignina (C).....	68
Figura 4.8 - Superfícies de resposta em relação à taxa de aquecimento para os carvões vegetais ativados.....	71
Figura 4.9 - Espalhamento e reflexão múltipla de micro-ondas em estrutura porosa.....	72
Figura 4.10 - Perfis de temperatura dos carvões ativados de madeira eucalipto (A), endocarpo de macaúba (B) e de lignina (C).....	73
Figura 4.11 - Comparação entre ensaios realizados com carvões vegetais ativados e não ativados.....	75
Figura A.1 - Desenho técnico do reator usado para ativação química de carvão.....	90
Figura B.1 - Gráficos de distribuição de resíduos para o carvão de madeira eucalipto (A), carvão de macaúba (B), carvão de lignina (C), casca de arroz (D) e fosfogesso (E).....	91
Figura B.2 - Gráficos dos valores observados vs. valores preditos para o carvão ativado de madeira eucalipto (A), carvão ativado de macaúba (B) e carvão ativado de lignina (C).	92
Figura C.1 - Perfis de temperatura para casca de arroz.....	93
Figura C.2 - Perfis de temperatura para fosfogesso.....	94

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição química elementar da casca de arroz.....	30
Tabela 3.1 - Valores das variáveis independentes e suas formas codificadas para o primeiro planejamento realizado.....	46
Tabela 3.2 - Matriz para Planejamento Fatorial 3^2 com duas réplicas no ponto central.	46
Tabela 4.1 - Valores de densidade determinado por picnometria a hélio.....	48
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos no ajuste com modelos de distribuição granulométrica.....	51
Tabela 4.3 - Composição química dos carvões vegetais obtidas por técnica FRX.....	52
Tabela 4.4 - Composição química dos carvões vegetais por análise elementar.....	53
Tabela 4.5 - Composição química da casca de arroz, fosfogesso e areia por análise FRX	54
Tabela 4.6 - Composição química da casca de arroz, fosfogesso e areia por análise elementar.....	54
Tabela 4.7 - Teores de umidade em base úmida.....	54
Tabela 4.8 - Caracterização morfológica dos carvões vegetais antes e após ativação.....	56
Tabela 4.9 - Propriedades dielétricas na frequência de 2,45 GHz à temperatura ambiente.....	57
Tabela 4.10 - Dados obtidos no Planejamento Fatorial com concentrações 1, 3 e 5%....	62
Tabela 4.11 - Coeficientes de determinação.....	63
Tabela 4.12 - Dados obtidos no Planejamento Fatorial com carvões ativados.....	69
Tabela 4.13 - Coeficientes de determinação para planejamento com carvões ativados...	70

Lista de Símbolos

μ_r	Permeabilidade magnética relativa	[-]
μ	Permeabilidade magnética intrínseca	[A ⁻² MLT ⁻²]
μ_0	Permeabilidade magnética no espaço livre	[A ⁻² MLT ⁻²]
μ'	Constante magnética	[-]
μ''	Fator de perda magnética	[-]
ϵ_r	Permissividade dielétrica relativa	[-]
ϵ	Permissividade dielétrica intrínseca	[A ² M ⁻¹ L ⁻³ T ⁴]
ϵ_0	Permissividade dielétrica do espaço livre	[A ² M ⁻¹ L ⁻³ T ⁴]
ϵ'	Constante dielétrica	[-]
ϵ''	Fator de perda dielétrica	[-]
$tg\delta$	Tangente de perdas	[-]
U_{bu}	Teor de umidade em base úmida	[-]
m_i	Massa inicial	[M]
m_f	Massa final	[M]
m_p	Massa da placa de pesagem	[M]
d_p	Diâmetro de partícula	[L]
X	Fração cumulativa com diâmetro menor que d_p	[-]
n	Parâmetro do modelo RRB	[-]
D'	Parâmetro do modelo RRB	[-]

Sumário

INTRODUÇÃO	9
1.1 Objetivos.....	10
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Aplicações do Aquecimento por Micro-ondas em Processos Industriais.....	12
2.2 Vantagens do Aquecimento por Micro-ondas	16
2.3 Fundamentos das Micro-ondas	16
2.4 Materiais Absorvedores	18
2.4.1 Fundamentos da Absorção de Radiação Micro-ondas	19
2.4.1.1 Perda Magnética	20
2.4.1.2 Perda dielétrica	20
2.5 Estado da Arte para Absorvedores Dielétricos	23
2.6 Carvão Vegetal e Carvão Vegetal Ativado.....	25
2.6.1 Carvão Vegetal Ativado como Material Absorvedor	27
2.6.2 Madeira Eucalipto.....	28
2.6.3 Endocarpo do fruto de palmeira macaúba	28
2.6.4 Lignina	29
2.7 Casca de Arroz.....	29
2.7.1 Casca de Arroz como Material Absorvedor	30
2.8 Fosfogesso	32
MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Materiais	36
3.1.1 Carvões Vegetais	36
3.1.2 Casca de Arroz.....	37
3.1.3 Fosfogesso	37
3.2 Caracterização dos Materiais	38
3.2.1 Densidade.....	38
3.2.2 Estrutura Superficial	38
3.2.3 Distribuição Granulométrica.....	38

3.2.4	Composição Química.....	39
3.2.5	Teor de Umidade	39
3.2.6	Propriedades Dielétricas	40
3.2.7	Morfologia dos Carvões Vegetais.....	40
3.3	Unidade Experimental	41
3.4	Metodologia Experimental	42
3.4.1	Ativação do Carvão	42
3.4.2	Ensaio de Aquecimento do Material Puro.....	45
3.4.3	Planejamento de Experimentos.....	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO		48
4.1	Ensaio de Caracterização	48
4.1.1	Densidade.....	48
4.1.2	Estrutura Superficial	49
4.1.3	Distribuição Granulométrica.....	51
4.1.4	Composição Química.....	53
4.1.5	Teor de Umidade	55
4.1.6	Morfologia dos carvões antes e após ativação.....	56
4.2	Propriedades Dielétricas e Perfis de Temperatura.....	57
4.3	Planejamento Fatorial 3k	62
4.3.1	Planejamento Fatorial com Casca de Arroz, Fosfogesso e Carvões Vegetais.....	62
4.3.2	Planejamento Fatorial com Carvões Vegetais Ativados.....	69
4.3.3	Comparação entre Carvões Vegetais não Ativados e Ativados	74
CONCLUSÕES.....		77
5.1	Conclusões.....	77
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		80
Apêndice A: Reator para ativação de carvão.....		89
Apêndice B: Gráficos de distribuição de resíduos.....		90
Apêndice C: Perfis de temperatura em outra faixa de concentração.....		92

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A radiação eletromagnética está constantemente presente no cotidiano, compondo uma grande variedade de aparelhos tecnológicos como celulares, computadores, antenas e eletrodomésticos. A radiação que compreende a faixa de frequência das micro-ondas (de 300 MHz a 300GHz) é encontrada em sistemas de elevada tecnologia, atualmente sendo alvo de grande interesse científico.

As aplicações da radiação micro-ondas no mundo moderno são diversas, sendo indispensáveis nos setores de telecomunicação, militar, doméstico, automobilístico e em diversos processos industriais que requerem aquecimento, como secagem, pirólise e catálise (ZHAI *et al.*, 2019). Esta diversidade de aplicações pode ser justificada pela capacidade de interação das micro-ondas com a matéria a nível molecular e por essa interação ocorrer de diferentes formas a depender do tipo de material. Os materiais podem ser classificados como refletores de micro-ondas, refletindo a energia incidente; como materiais transparentes, pelo quais as ondas passam com nenhuma ou pequena absorção; e como materiais absorvedores, que absorvem a radiação eletromagnética (MEREDITH, 1998; MUJUMDAR, 2007).

Quando a radiação micro-ondas é empregada como fonte de aquecimento em um processo, o aumento da temperatura no material sobre o qual as ondas eletromagnéticas incidem depende de suas propriedades. Para que o aquecimento ocorra de forma eficiente, é necessário que o material seja absorvedor da radiação, transformando-a em energia térmica. Materiais não absorvedores são incapazes de receber a energia das micro-ondas de forma apropriada, impossibilitando o alcance de temperaturas elevadas. Diante disso, o estudo e a aplicação de materiais absorvedores torna-se importante, uma vez que são capazes de otimizar sistemas de aquecimento por micro-ondas, atuando como *hot spots* e levando calor aos materiais com os quais tem contato por condução (JING *et al.*, 2020).

Processos de secagem por micro-ondas são um exemplo onde materiais absorvedores podem ser utilizados como aditivos, quando o material de interesse a ser seco não é um bom receptor das micro-ondas. Assim, a energia absorvida das micro-ondas provoca a evaporação da umidade contida no material, elevando a pressão interna e promovendo a difusão da umidade do interior para a superfície (KRULIS *et al.*, 2005).

Na literatura são encontrados trabalhos onde grafeno, polímeros condutores e óxidos, além de carbonáceos como fibras de carbono, carvão de silício e negro de fumo foram estudados e usados como absorvedores em diferentes aplicações (CAO *et al.*, 2009, 2015; CHEN *et al.*, 2004; LIU; ZHANG; WU, 2011; TIAN *et al.*, 2015). Considerando a necessidade de identificar e caracterizar outros materiais que consigam atuar como absorvedores de micro-ondas, neste trabalho foram investigados os seguintes materiais:

- carvão vegetal de madeira *Eucalyptus urograndis*, na sua forma comum e ativada;
- carvão vegetal de endocarpo do fruto de palmeira macaúba, na sua forma comum e ativada;
- carvão vegetal de lignina, na sua forma comum e ativada;
- casca de arroz;
- fosfogesso.

Os carvões foram produzidos a partir de pirólise de biomassas facilmente encontradas na região do Triângulo Mineiro/MG, onde foi realizado este trabalho. A casca de arroz também está disponível de forma vasta por ser um resíduo agroindustrial. Os carvões vegetais e a casca de arroz possuem alto teor de carbono, que é um elemento suscetível ao aquecimento por radiação (BIZZI *et al.*, 2018; KIM; LEE; LEE, 2014). Já o fosfogesso é um subproduto da produção de ácido fosfórico e foi aplicado neste estudo no intuito de avaliar a possibilidade do aproveitamento deste resíduo como material absorvedor.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar como carvões vegetais não ativados e ativados, casca de arroz e fosfogesso afetam a eficiência de aquecimento por micro-ondas e caracterizá-los para que trabalhos futuros possam aplicá-los como materiais absorvedores que otimizem processos em diferentes aplicações.

Os objetivos específicos foram:

- por meio de ensaios de aquecimento, avaliar como a temperatura dos materiais varia com o tempo;

- comparar o perfil de temperatura e a taxa de aquecimento dos materiais em análise quando submetidos às mesmas condições de aquecimento;
- investigar a relação entre o comportamento dos materiais sob aquecimento e suas características como propriedades dielétricas, composição química, teor de umidade e granulometria;
- avaliar a influência dos parâmetros concentração mássica e potência do forno micro-ondas sobre a taxa de aquecimento dos materiais em mistura com areia, através de Planejamento de Experimentos Fatorial 3^2 .

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns dos principais usos da radiação micro-ondas de acordo com a literatura, os fundamentos da radiação micro-ondas e materiais absorvedores de radiação, além dos mecanismos relacionados ao processo de absorção de ondas eletromagnéticas. São também apresentados trabalhos encontrados na literatura relacionados ao uso de materiais absorvedores de micro-ondas e o levantamento bibliográfico a respeito dos carvões vegetais, carvões vegetais ativados, casca de arroz e fosfogesso.

2.1 Aplicações do Aquecimento por Micro-ondas em Processos Industriais

A radiação micro-ondas é cada vez mais presente em vários ramos tecnológicos e científicos por apresentar-se como um método de aquecimento de alta eficiência. Esta tecnologia vem sendo amplamente empregada em processos industriais, sendo, de acordo com a literatura, encontrada em sistemas de produção com diferentes finalidades.

Um dos principais usos é em processos de secagem, como no trabalho de Moreno *et al.* (2019), em que um forno micro-ondas doméstico foi usado para secagem de sementes de milho. Foi observado que o aumento da temperatura gera diminuição no tempo de secagem e no consumo de energia, e eleva a taxa de germinação das sementes quando o processo ocorre a temperaturas entre 35 e 50°C. Ge *et al.* (2019) também estudaram o uso de secagem por micro-ondas analisando sua eficiência para a rocha lignito através de um planejamento de experimentos ortogonal, pelo qual observaram que o aumento da potência, da temperatura do gás de arraste e da granulometria do material possuem efeito positivo sobre a taxa de secagem.

O aquecimento por micro-ondas também possui aplicação na síntese de materiais, como de catalisadores metálicos estudados por Sant'anna *et al.* (2016). Em seu trabalho, os autores sintetizaram catalisadores através de acetato de paládio suportado em carvão e em sílica, e concluíram que o processo foi bem sucedido devido ao aquecimento direto no núcleo do substrato e rápida transferência de energia promovidos pela radiação micro-ondas. Duarte (2010) investigou a síntese de zeólito vanádio VS-1 através do

aquecimento por micro-ondas, o que resultou na redução do tempo de três dias do método convencional para apenas três horas.

Mota (2018) investigou o uso de aquecimento por micro-ondas na descontaminação de cascalhos contaminados com fluidos de perfuração de poços de extração de petróleo, avaliando a influência do teor inicial de contaminante, a potência aplicada e o tempo de secagem sobre o teor final de fluido de perfuração. O autor obteve resultados satisfatórios, uma vez que o cascalho foi descontaminado a níveis inferiores aos exigidos pela legislação ambiental. Já Dumbaugh *et al.* (2001) aplicaram a radiação micro-ondas no aquecimento de xisto e areia betuminosos, com o objetivo de decompor componentes betuminosos para produção de óleo bruto e querogênio destilado. Um forno micro-ondas em escala laboratorial foi usado, e os autores observaram que a decomposição ocorreu quando a amostra foi irradiada a 800 W por 10 minutos e em seguida a 1500W por 15 minutos.

Outra aplicação da radiação micro-ondas é no tratamento de águas residuais devido à sua capacidade de promover aquecimento em tempo relativamente curto. Lin *et al.* (2009) desenvolveram um processo de remoção de amônia de águas residuais através de radiação micro-ondas, sendo o mecanismo de remoção proposto baseado na formação molecular de NH_3 seguida de sua evaporação por aquecimento. Foram investigados os efeitos do pH, do tempo de radiação, da aeração e do teor inicial de amônia sobre a remoção. Os autores observaram que somente o pH e o tempo de radiação tiveram influência significativa sobre a remoção final de amônia. Ao implementar o tratamento com micro-ondas sobre águas residuais de uma indústria de coque, com elevada concentração inicial de amônia (5000 mg/L), chegou-se à concentração final de 350 mg/L com o tempo de radiação de 10 minutos e 750W de potência da radiação. Além disso, constatou-se que o aquecimento por micro-ondas resultou em maior remoção de NH_3 quando comparado aos métodos de aquecimento convencionais.

A tecnologia micro-ondas também é implementada em diversos processos na indústria farmacêutica. No trabalho de Waters, Bedford e Parkes (2011), um processo de formulação farmacêutica controlado por micro-ondas foi desenvolvido utilizando ibuprofeno como medicamento modelo e ácido esteárico e polivinilpirrolidona como excipientes. A temperatura foi controlada utilizando um forno micro-ondas modificado, com medição de temperatura direta e controle de potência através de modulação por largura de pulso. As formulações foram analisadas por calorimetria de varredura diferencial, e observou-se que, para a combinação de ibuprofeno e polivinilpirrolidona

houve diferença quanto à cinética de dissolução em relação ao método de aquecimento convencional. Os autores concluíram que o aquecimento por micro-ondas é vantajoso por possibilitar o controle da temperatura do processo, e assim viabilizar a aplicação em materiais termosensíveis.

Em processos de pirólise o aquecimento por micro-ondas pode ser utilizado por reduzir o tempo de residência e acelerar reações químicas, levando à economia de energia e redução de custos no processo (MOTASEMI; AFZAL, 2013). No trabalho de Zhao *et al.* (2012) um forno micro-ondas de 3000W de capacidade e 2,45Hz foi aplicado na pirólise de palha de trigo. A leitura da temperatura do processo foi realizada através de termopares, sendo mantida constante durante o processo através de um sistema de controle. Um dispositivo de aquecimento elétrico foi acoplado ao forno para promover circulação de ar e impedir condensação dos produtos em fase líquida. Os autores observaram que a temperatura exerceu influência significativa sobre o processo, a produção de gases aumentou de 17,69% para 22,27% dos produtos totais, a razão entre gases combustíveis e os gases totais produzidos aumentou de 67,215 para 77,14% durante o aumento da temperatura de 400 a 600 °C. Além disso, durante o aumento de temperatura, substâncias voláteis em elevada quantidade foram liberadas, gerando aumento no número de poros e uniformidade na estrutura do material.

A radiação micro-ondas também possui aplicação em processos, como floculação, extração, catálise e outros procedimentos industriais que necessitam de aquecimento para que ocorram com eficiência.

Liu *et al.* (2020) estudaram o uso de micro-ondas na floculação de microalgas *Chlorella vulgaris* com três diferentes agentes floculantes: Fe^{3+} (FeCl_3), quitosana e Ca^{2+} (CaCl_2). O tratamento com a radiação micro-ondas não provocou danos às células da alga e não influenciou a extração de lipídios. Condições ótimas de operação foram encontradas com 20s de irradiação e pH igual a 10, sendo que a eficiência da colheita das microalgas aumentou em 43,2; 49,5 e 39,6% para os agentes Fe^{3+} , quitosana e Ca^{2+} , respectivamente. Além disso, o tratamento por micro-ondas provocou a redução da concentração de floculantes no meio de cultura após a floculação e permitiu a reutilização do sobrenadante.

Já no trabalho de Liu *et al.* (2019), radiação micro-ondas foi aplicada para otimizar a taxa de extração e reduzir a degradação da antocianina de mirtilo em pó. O método empregado consistiu em 2 estágios, sendo que potências de 700 a 1100W aplicadas no primeiro estágio, potências de 100 a 500W aplicadas no segundo e temperaturas de

transição entre 30 e 46°C foram usadas como variáveis de influência sobre a extração por micro-ondas. De acordo com os resultados encontrados pelos autores, as elevadas potências aplicadas no primeiro estágio podem romper a parede celular do mirtilo para enfraquecer a resistência à difusão de antocianinas para melhorar seu rendimento, enquanto baixas potências no segundo estágio reduzem a degradação da antocianina. A maior taxa de proveito de antocianina foi 84,82% e a menor taxa de degradação da mesma foi 8,13%, sendo estes valores alcançados para 800W de potência no primeiro estágio, 36 °C como temperatura de transição e 280W de potência no segundo estágio. Os autores concluíram que o método de extração por micro-ondas em dois estágios elevou a taxa de extração de antocianina de mirtilo em pó, gerando baixa degradação.

Em processos catalíticos, a radiação micro-ondas pode ser usada por causar aquecimento rápido e alcançar elevadas temperaturas, favorecendo reações químicas. Segundo Wei *et al.* (2020), a radiação micro-ondas sobre materiais catalizadores provoca a excitação direta de pares de lacunas eletrônicas (e^-h^+) e a formação de radicais livres na superfície do catalisador é acelerada, aumentando a atividade catalítica. No trabalho de Qiu *et al.* (2016) foi investigado o processo de decomposição catalítica por oxidação de PNP (p-nitrofenol) em soluções aquosas utilizando micro-ondas e óxido de bismuto (Bi_2O_3) como catalisador. O objetivo dos autores foi desenvolver um processo eficiente para o tratamento de águas contaminadas como PNP. Os parâmetros de influência sobre o processo foram analisados e os resultados demonstraram que a eficiência de decomposição de PNP chegou a 99,74%. A presença de radicais -OH, gerados na reação entre os pares e^-h^+ e moléculas de água sob a ação das micro-ondas, foi confirmada através de sonda molecular fluorescente. Segundo os autores, o mecanismo pelo qual as moléculas Bi_2O_3 são excitadas pela radiação gerando pares de lacunas eletrônicas levou à absorção das moléculas de água na superfície do catalisador, transformando-as em radicais -OH. Qiu *et al.* (2016) concluíram que o uso da radiação micro-ondas no processo possibilitou a degradação eficiente do contaminante PNP.

Uma das justificativas da variedade de aplicações das micro-ondas é a capacidade que este tipo de radiação possui de interagir com os materiais de diferentes formas. Conseqüentemente, para que o aquecimento por micro-ondas seja eficaz, é necessário que a interação entre a radiação e o material sendo processado ocorra de maneira apropriada. Em alguns casos, o material de interesse não é um bom receptor da energia das ondas eletromagnéticas e assim não é possível que ele seja aquecido às temperaturas desejadas durante o processo.

Diante disso surge o uso de materiais capazes de interagir com a radiação de forma a elevar o potencial de aquecimento, também conhecidos como absorvedores de radiação. Considerando as diversas aplicabilidades das micro-ondas, o uso de materiais absorvedores torna-se importante em muitos processos pois eles absorvem a energia das ondas eletromagnéticas e a convertem em energia térmica, aumentando a eficiência e velocidade do aquecimento.

2.2 Vantagens do Aquecimento por Micro-ondas

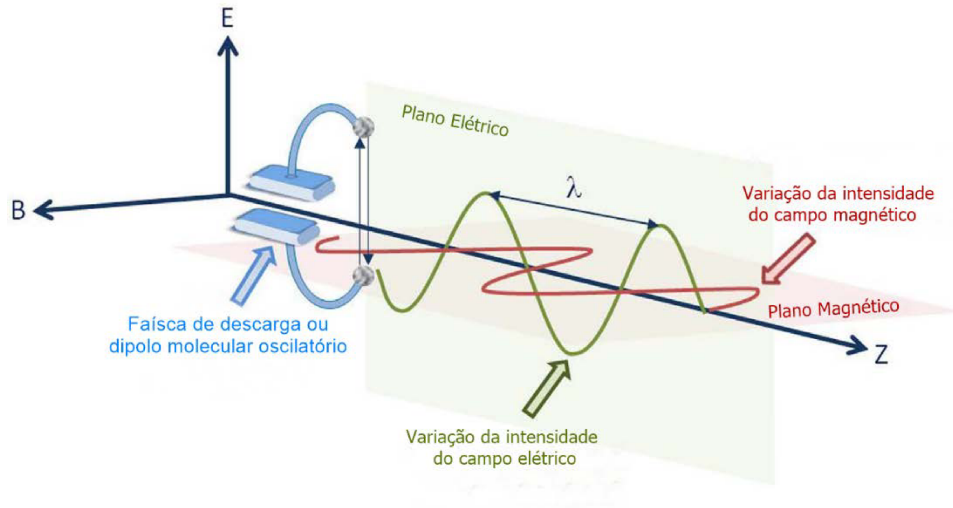
A variedade de aplicações das micro-ondas, que vêm sendo desenvolvidas desde suas primeiras utilizações em radares durante a Segunda Guerra Mundial (MUJUMDAR, 2007; POZAR, 2005), se devem às vantagens apresentadas por este tipo de aquecimento em relação aos métodos convencionais. Algumas dessas vantagens são:

- Aquecimento seletivo: o aquecimento depende de características eletromagnéticas do material (MUTYALA *et al.*, 2010);
- rapidez: a energia proveniente de micro-ondas provoca o aquecimento a partir da interação molecular do material com as ondas eletromagnéticas sendo de inicialização instantânea (MEREDITH, 1998);
- não é necessário contato físico (SUN; WANG; YUE, 2016);
- Segurança operacional e ambiental: só se utiliza energia elétrica para que o forno micro-ondas seja ativado e somente o material no interior do forno é aquecido, e não o sistema inteiro (CLARK; FOLZ; WEST, 2000).
- facilidade de controle: o aquecimento pode ser controlado de forma remota (FERNANDEZ; ARENILLAS; MENÉNDEZ, 2011);
- a radiação micro-ondas é uma fonte de energia limpa (FERNANDEZ; ARENILLAS; MENÉNDEZ, 2011).

2.3 Fundamentos das Micro-ondas

O campo eletromagnético é formado pela atuação em conjunto dos campos elétrico (E) e magnético (H), como apresentado na Figura 2.2:

Figura 2.1 - Campo Eletromagnético.



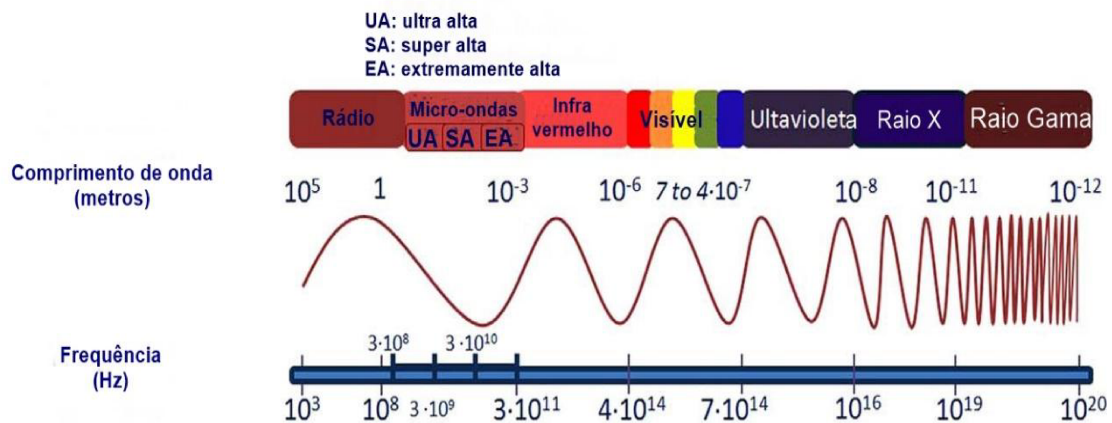
Fonte: adaptado de El Khaled *et al.* (2018).

No espectro do campo eletromagnético são encontrados vários tipos de radiação que diferem entre si de acordo com a faixa de frequência contemplada. As micro-ondas correspondem à radiação cujas frequências compreendem o espectro eletromagnético de 300 MHz a 300GHz, como apresentado na Figura 2.2. De acordo com a banda de frequência, podem ser classificadas em três tipos:

- micro-ondas de frequência ultra alta (300MHz a 3 GHz);
- micro-ondas de frequência super alta (3 a 30 GHz);
- micro-ondas de frequência extremamente alta (30 a 300GHz).

Fornos micro-ondas domésticos e industriais geralmente são caracterizados por atuarem na frequência de 2,45GHz (EL KHALED *et al.*, 2018).

Figura 2.2 - Espectro eletromagnético.

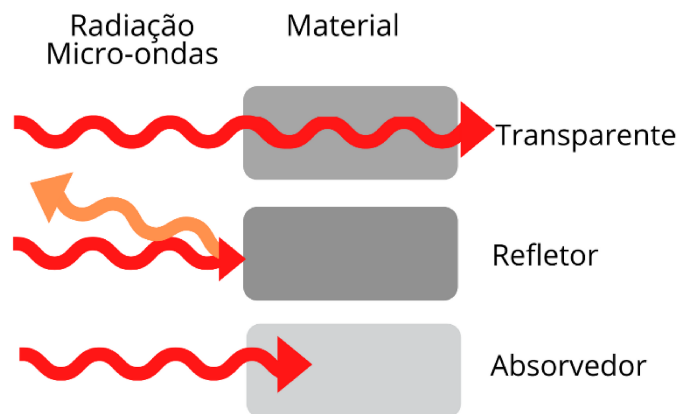


Fonte: adaptado de El Khaled *et al.* (2018).

Segundo Clark, Folz e West (2000) e Wei *et al.* (2020), os materiais podem ser classificados em três tipos em relação à interação com a radiação eletromagnética, como esquematizado na Figura 2.3:

- transparente: a radiação o atravessa sem sofrer atenuações;
- opaco ou refletor: material condutor que reflete a radiação incidente;
- absorvedor: absorve a energia da radiação e a transforma em calor.

Figura 2.3 - Tipos de interação entre radiação micro-ondas e materiais.



Fonte: própria autora.

2.4 Materiais Absorvedores

Os materiais absorvedores são aplicados em sistemas para reduzir níveis de radiação eletromagnética ou para otimizar processos de aquecimento, uma vez que sua estrutura química e física possui mecanismos internos capazes de gerar perdas da energia da radiação eletromagnética incidente, dissipando-a sob a forma de energia térmica (MUJUMDAR, 2007). São muito usados nos setores militar e de telecomunicações, diminuindo a reflexão de veículos e locais a sinais de radares e de sistemas de telefonia, além de serem aplicados como proteção contra ondas eletromagnéticas presentes em espaços de vivência humana que, além de danos a equipamentos eletrônicos sensíveis, podem prejudicar a saúde de pessoas (MENG *et al.*, 2018).

Além disso, materiais absorvedores também são aplicados em sistemas em que determinado nível de aquecimento é necessário, como na composição de pavimentos de locais frios onde estradas são cobertas por neve e gelo, que são removidos através de radiação micro-ondas gerada e incidida sobre o pavimento por veículos especiais (WANG

et al., 2019). Materiais absorvedores também são usados para elevar o aquecimento em processos de síntese de materiais cerâmicos, como no trabalho de Peng, Hwang e Andriese (2013), em que alumina foi sintetizada através do uso de radiação micro-ondas com carbeto de silício atuando como absorvedor.

A capacidade de absorção de radiação micro-ondas também é de grande importância em processos de secagem de diferentes indústrias, como a farmacêutica. Zhai *et al.* (2019) investigaram as propriedades absorvedoras do paracetamol em pó através da análise de seu coeficiente de perda por reflexão para diferentes temperaturas, porcentagens de água e espessura do material. Os resultados encontrados demonstraram que a performance do paracetamol como absorvedor variou, sendo que o maior nível de absorção da energia micro-ondas ocorreu com as menores espessuras de material, maiores teores de água e maiores temperaturas. Os autores apresentaram a faixa de espessura na qual a absorção do paracetamol, em diferentes condições, foi acima de 99%.

Na indústria alimentícia, a secagem através de micro-ondas é favorecida pela própria água presente no alimento a ser desidratado, uma vez que ela atua como um absorvedor de radiação. No trabalho de Zarein, Samadi e Ghobadian (2015), foi realizada secagem de maçã em fatias através de micro-ondas com potências de 200, 400 e 600 W tempos variando entre 25 e 45 minutos. Modelos matemáticos de secagem foram ajustados aos dados experimentais, tendo o modelo Midilli apresentado melhor ajuste. Os autores observaram que o tempo de secagem diminuiu e a eficiência da difusividade aumentou para maiores potência da radiação. Além disso, notou-se que houve maiores taxas de secagem no início do processo, quando o teor de umidade no alimento era alto provocando maior absorção das micro-ondas pelas moléculas de água.

2.4.1 Fundamentos da Absorção de Radiação Micro-ondas

A capacidade de absorção de radiação se deve à interação do material com o campo elétrico e/ou com o campo magnético, que oscilam formando as micro-ondas.

O tipo e intensidade desta interação é definido por duas propriedades dos materiais: permeabilidade magnética e permissividade elétrica, que se referem a mecanismos de aquecimento por perda magnética e por perda dielétrica, respectivamente (GREEN; CHEN, 2019; SUN; WANG; YUE, 2016).

2.4.1.1 Perda Magnética

A perda magnética ocorre durante a interação do campo magnético que compõe a onda eletromagnética com materiais caracterizados como absorvedores magnéticos (DIAS *et al.*, 2000). A propriedade que caracteriza a interação de um absorvedor com o campo magnético é a permeabilidade magnética, representada pela permeabilidade relativa (μ_r), que é, conforme a Equação 2.1, a razão entre a permeabilidade intrínseca ao material (μ) e a permeabilidade no espaço livre (μ_0):

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (2.1)$$

A permeabilidade relativa, por sua vez, é definida por um número complexo, como apresentado na Equação 2.2:

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (2.2)$$

O parâmetro μ' se refere à constante magnética e representa a capacidade do material de acumular energia magnética. j denota a unidade imaginária. Já o componente μ'' é definido como fator de perda magnética, e indica o potencial de perda da energia do campo magnético (EL KHALED *et al.*, 2018).

Os materiais absorvedores magnéticos são, em geral, formados por ferritas, ligas metálicas e ferro-carbonila (DIAS, 2000).

2.4.1.2 Perda dielétrica

A perda dielétrica, ou aquecimento dielétrico, é gerada em materiais que sofrem a ação do campo elétrico, e que são classificados como absorvedores dielétricos (DIAS, 2000).

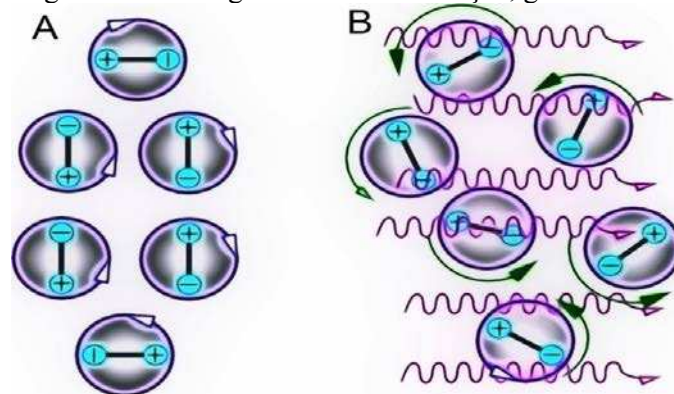
Durante a incidência de ondas eletromagnéticas sobre um material absorvedor dielétrico, as cargas das partículas do material se alinham conforme a orientação do campo elétrico, que se encontra em constante oscilação. Assim, é gerada a condução iônica em materiais metálicos que possuem cargas livres que se movimentam criando uma corrente elétrica, ou a polarização no caso de moléculas que não possuem cargas

livres para se movimentar (EL KHALED *et al.*, 2018; GREEN; CHEN, 2019; MISHRA; SHARMA, 2016).

Existem dois tipos de polarização que contribuem para o aquecimento de materiais por radiação micro-ondas:

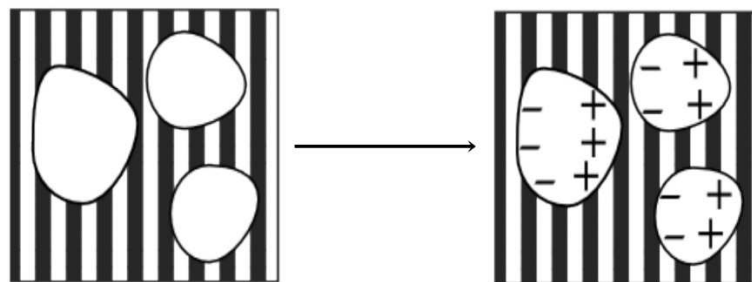
- polarização dipolar: ocorre a rotação das moléculas que possuem dipolo permanente ou induzido, que tentam se alinhar com o campo elétrico oscilante como apresentado na Figura 2.4;
- polarização interfacial: ocorre em sólidos dielétricos com descontinuidade de fases e com cargas livres para se moverem em regiões delimitadas do material. O campo elétrico induz o acúmulo de cargas sobre os limites de uma fase ou sobre a superfície do mesmo, como representado na Figura 2.5.

Figura 2.4 - Moléculas dipolo sofrendo rotação causada pela variação do campo elétrico (A); moléculas girando e interagindo através da fricção, gerando calor (B).



Fonte: Site Reflexões no Ensino, acesso em março de 2020.

Figura 2.5 - Polarização interfacial de cargas devido à incidência de campo elétrico.



Fonte: adaptado de Li (2011).

Em ambos os casos, os dipolos e cargas tendem a se reorientar sob a influência do campo elétrico, cuja alternância é extremamente rápida. Para a frequência de 2,45 GHz, o campo elétrico sofre alternância de 2450 milhões de vezes a cada segundo. O aquecimento dielétrico é resultante da movimentação das moléculas, íons ou elétrons, que transforma a energia cinética em calor (MENÉNDEZ *et al.*, 2010).

Os efeitos moleculares causados pelo campo elétrico das ondas eletromagnéticas são medidos através da permissividade elétrica do material (ϵ), que pode ser definida pela Equação 2.3:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.3)$$

em que ϵ_r corresponde à permissividade relativa e ϵ_0 se refere à permissividade do espaço livre.

A permissividade relativa representa a medida do quanto uma onda eletromagnética é afetada ao atravessar o material (GREEN; CHEN, 2019). Devido ao fato de a resposta do material à onda incidente não ser espontânea, a permissividade relativa é descrita como um número complexo, como na Equação 2.4:

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.4)$$

em que ϵ' é a constante dielétrica, que mede o quanto da energia das micro-ondas é armazenada pelo material, e cujo valor atinge seu máximo em baixas frequências quando uma máxima quantidade de energia é acumulada. j denota a unidade imaginária. Já o parâmetro ϵ'' é o fator de perda dielétrica, que representa o quanto de energia é transformada em calor. O fator de perda é inversamente proporcional à condutividade elétrica do material (EL KHALED *et al.*, 2018; MUJUMDAR, 2007).

A relação entre a constante e o fator de perda dielétricos define a tangente de perdas ($tg\delta$), representada pela Equação 2.5, sendo a propriedade que mede as perdas no material, indicando a eficiência do aquecimento.

$$tg\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.5)$$

Segundo Collier e Skinner (2007), materiais absorvedores de radiação possuem tangente de perdas maior que 0,1 ou até mesmo maior que 1.

A água é um dos exemplos de materiais dielétricos mais comuns, possuindo tangente de perda de 0,12 quando na forma destilada (MENÉNDEZ *et al.*, 2010). Devido à polarização que ocorre em suas moléculas polares durante a incidência de radiação, a presença de água na estrutura de outros materiais pode ser fonte de aquecimento

dielétrico, tornando a umidade um dos fatores que influenciam a absorção e aquecimento por micro-ondas (ZAREIN; SAMADI; GHOBADIAN, 2015).

2.5 Estado da Arte para Absorvedores Dielétricos

Os absorvedores dielétricos mais comumente encontrados na literatura são grafeno, polímeros condutores, óxidos como o ZnO, além de materiais compostos por carbono, como fibras de carbono, carvão de silício e negro de fumo.

No trabalho de Cao *et al.* (2015), foram investigadas as propriedades de compósitos de grafeno ultrafino e leve. Os autores constataram a alta eficiência de absorção de micro-ondas do material a altas temperaturas, além de sua estabilidade térmica, características que podem ser resultado da polarização e alta condutividade do grafeno.

Tian *et al.* (2015) construíram em seu trabalho o polímero condutor polipirrol de polianilina, através da polimerização direta da polianilina em superfície com microesferas de polipirrol. Segundo os autores, o polímero formado apresentou alta permissividade, sendo a polianilina a principal responsável por elevar a perda dielétrica do compósito. Além disso, concluiu-se que as propriedades dielétricas ideais podem ser alcançadas com a espessura da camada de polianilina apropriada, o que também permite a aplicação do compósito como material absorvedor em diferentes bandas de frequência micro-ondas no espectro eletromagnético.

Um compósito de nanofios de óxido de zinco e poliéster foi fabricado em uma placa plana de área 18x18 cm² e 1mm de espessura no trabalho de Chen *et al.* (2004). Foi observado alto potencial de absorção de micro-ondas nas faixas de frequência de 8 a 12 GHz, além da progressão na absorção conforme o aumento da concentração de ZnO no compósito. Os autores concluíram que a intensa absorção é devido aos multipólos presentes na interface entre o poliéster e os nanofios de óxido de zinco e a alta razão entre área superficial e volume.

Os absorvedores dielétricos baseados em carbono também são amplamente reportados na literatura. Isso se deve à elevada capacidade de absorção de micro-ondas do carbono através da polarização interfacial, também conhecida como polarização de (MENÉNDEZ *et al.*, 2010). Quando sólidos carbonáceos são expostos ao campo elétrico oscilante das micro-ondas, os elétrons π deslocalizados, consequentes da hibridização sp^2 das ligações entre átomos carbonos e que são livres para se movimentarem por uma fase

delimitada do material, se movem na tentativa de alinhamento com o campo elétrico incidente. Assim o aquecimento ocorre, pela movimentação dos elétrons dentro da fase ou pela formação de arcos nos limites entre as fases, como demonstrado na Figura 2.6:

Figura 2.6 – Polarização interfacial de sólido carbonáceo.



Fonte: adaptado de Kim, Lee e Lee (2014).

No trabalho de Cao *et al.* (2009) compósitos de fibras de carbono e sílica foram preparados pelo método convencional de processamento cerâmico, e analisados através de espectroscopia dielétrica para frequências de 8,2 a 12,4 GHz e temperaturas entre 30 e 600 °C. De acordo com as análises, a constante dielétrica do compósito sofreu aumento quando a temperatura foi elevada devido ao curto tempo de relaxamento dos elétrons na polarização, enquanto o fator de perda dielétrica também aumentou com a temperatura, o que foi atribuído à elevada condutividade elétrica das fibras de carbono.

Aïssa *et al.* (2012) estudaram o potencial de absorção e de aquecimento por micro-ondas de filmes de carbeto de silício amorfos hidrogenados (a-SiC:H), na faixa de frequência de 1 a 16 GHz. Um filme de 1 µm de espessura foi depositado em substrato de silício não dopado por deposição química a vapor e apresentou elevada absorção da radiação eletromagnética, convertendo em calor mais de 96% da radiação incidente. Testes realizados por pirômetro de duplo comprimento de onda mostraram que temperaturas acima de 2000 K poderiam ser alcançadas em menos de 100 segundos de exposição às micro-ondas, apresentando o elevado potencial de absorção do material.

No estudo de Liu, Zhang e Wu (2011), foi preparado um meio absorvedor formado por negro de fumo misturado com carbeto de silício, ambos de tamanho em escala nanométrica. As propriedades dielétricas e condutivas, além da microestrutura e a

absorção de micro-ondas foram analisadas através de analisador de rede vetorial, método trieletrodo e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a adição de determinada quantidade mássica de carvão de silício pode elevar a capacidade de absorção do compósito, sendo que para as concentrações mássicas de 5% para negro de fumo e 50% para SiC e espessura do material de 2mm, foram encontrados os valores máximos de absorção de radiação, uma vez que nessas condições a reflexão de ondas foi mínima.

Levando em conta que o uso de materiais carbonáceos como materiais absorvedores dielétricos é vastamente encontrado na literatura, este trabalho propõe o estudo de carvões vegetais, carvões vegetais ativados e casca de arroz como possíveis absorvedores de micro-ondas, uma vez que, de acordo com a bibliografia, apresentam elevada quantidade de carbono em sua composição química.

2.6 Carvão Vegetal e Carvão Vegetal Ativado

O carvão vegetal é um dos principais motivos pelo qual a madeira é uma grande fonte energética no Brasil, sendo o país o maior produtor mundial de carvão vegetal. No ano de 2017, foram produzidas e consumidas mais de 5,2 milhões de toneladas, sendo que o carvão vegetal representa 8% da matriz energética brasileira, de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2018 (EPE, 2018).

O carvão vegetal é produzido a partir da secagem da madeira para eliminação de águas livres, capilares ou de adesão, seguida da decomposição térmica que gera a carbonização da biomassa (FREDERICO, 2009). O processo de decomposição ocorre em atmosfera isenta de substâncias oxidantes e causa a concentração do elemento carbono presente na madeira e a liberação dos elementos químicos restantes e voláteis devido às elevadas temperaturas aplicadas (SANTIAGO; ANDRADE, 2005). Para se obter o carbono fixo em forma de carvão vegetal é necessário que o processo ocorra em completa ausência de ar, uma vez que a queima ao ar livre resulta na transformação da madeira em fumos, cinzas e óxidos minerais (MOURA; CAMPOS; MAGALHÃES, 2011). Além disso, a qualidade e propriedades do carvão vegetal dependem do tipo de madeira usada como biomassa e das condições do processo de pirólise (FROEHLICH; MOURA, 2014).

O carvão vegetal possui aplicação em diferentes áreas, o que leva à sua classificação em diferentes tipos. Seus principais usos ocorrem no setor industrial e doméstico. Na indústria, principalmente a metalúrgica, cerca de 85% do carvão produzido

nacionalmente é consumido no abastecimento de altos-fornos industriais, sendo necessário carvões de alta resistência, densidade e teor de carbono fixo para este fim. O uso doméstico e no setor de alimentação, onde o material é aplicado em queimas e que representa 10,5% do consumo, o carvão vegetal deve possuir alta inflamabilidade e baixa resistência e é produzido em temperaturas entre 350 e 400 °C (BRITO; BARRICHELO, 1981).

Além do uso industrial e doméstico, o carvão vegetal possui aplicações como material adsorvente, em que elevada porosidade é exigida do material. Nestes casos, carvão vegetal ativado é utilizado, devido ao seu alto nível de porosidade interna. No processo de ativação, a área superficial do carvão é aumentada pela oxidação dos átomos de carbono, gerando uma estrutura cristalina e não grafitica, cuja porosidade pode ser comparada a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores. A estrutura pode ser classificada em microporos, mesoporos e macroporos (CLAUDINO, 2003).

A ativação pode ser realizada através de dois métodos:

- ativação física: a ativação ocorre através da reação do carvão com gases oxidantes, como vapor d'água, CO₂ ou a combinação de ambos. O processo ocorre a elevadas temperaturas, na faixa de 800 a 1000°C, sendo a energia fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 2001).
- ativação química: o carvão vegetal é impregnado com agentes ativantes desidratantes como cloreto de zinco, hidróxido de potássio, ácido fosfórico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico, sendo em seguida submetido ao tratamento térmico a temperaturas entre 350 e 900 °C. Por fim, o agente ativante é removido do carvão através de lavagem com solução ácido/base, o que também elimina os produtos da decomposição desobstruindo os poros (NARSRIN *et al.*, 2000). O método por ativação química resulta em carvões ativados com maior área superficial em relação ao produto obtido por ativação física (PEREIRA *et al.*, 2008).

Os carvões ativados são, em geral, usados para purificação de solventes e de águas residuais e industriais, na filtração de gases poluentes como monóxido de carbono e no suporte de catalisadores em reações gás/sólido (JÜNTGEN, 1986).

2.6.1 Carvão Vegetal Ativado como Material Absorvedor

Além das aplicações citadas, o carvão ativado pode ser empregado como material absorvedor de radiação, devido ao seu elevado teor de carbono e alta porosidade.

Alguns trabalhos com uso de carvão ativado como absorvedor são encontrados na literatura, principalmente em estudos para descontaminação de solos através de secagem.

Liu e Yu (2006) aplicaram carvão ativado granulado (GAC) na remediação por radiação micro-ondas de solo contaminado com bifenil policlorinado (PCB). O carvão ativado, cuja matéria-prima base era casca de coco, foi empregado como absorvedor da radiação, por atingir elevadas temperaturas e reduzir a descloração. Os autores constataram, através de cromatografia gasosa, que as taxas de remoção do PCB eram dependentes da potência da radiação aplicada, da composição do solo e da quantidade de GAC presente. Além disso, para o tratamento por micro-ondas, uma relação moderada entre solo/GAC deve ser determinada e pequenas escalas não são vantajosas. Por fim, solos com elevada quantidade de água também podem não gerar resultados satisfatórios, pois considerável quantidade de PCB é absorvida durante a evaporação da água.

No trabalho de Li *et al.* (2009) solo contaminado com petróleo bruto foi tratado através de aquecimento por micro-ondas, aprimorado com o uso de fibras de carbono como material absorvedor de radiação. Durante o aquecimento, o óleo contaminante foi removido da matriz solo e recuperado por um sistema de condensação. Os resultados experimentais indicaram que o uso das fibras de carbono aumentou a eficiência do aquecimento, mesmo quando o uso foi em pequenas quantidades. Com a presença de 0,1% de carbono em massa, o solo pôde ser aquecido até aproximadamente 700 °C em 4 minutos, com a potência da radiação micro-ondas de 800W, permitindo a descontaminação do solo em curto tempo. Além disso, estudos sobre a recuperação do solo mostraram que o óleo contaminante pode ser recuperado de modo eficiente e sem provocar poluições secundárias.

Lin *et al.* (2010) investigaram a tratamento de solo contaminado com o antibiótico cloranfenicol através de radiação micro-ondas e também utilizaram carvão ativado granulado como material absorvedor. Foi descoberto que a adição do GAC aumentou efetivamente a temperatura do solo e que dosagens altas do carvão e elevadas potências da radiação aplicada resultaram na completa decomposição do contaminante. Análises realizadas provaram que parte dos fragmentos do cloranfenicol decomposto reagiram com materiais orgânicos do solo e formaram compostos de maior peso molecular que o

contaminante inicial, porém a concentração de cada produto gerado era extremamente baixa. Por fim, concluiu-se que a radiação micro-ondas é uma alternativa viável para remediação de solos contaminados com antibióticos.

No presente estudo, foram utilizados três tipos de carvão, em sua forma não-ativada e ativada, que diferem entre si pela matéria-prima de origem: madeira *Eucalyptus urograndis*, endocarpo do fruto de palmeira macaúba e lignina.

2.6.2 Madeira Eucalipto

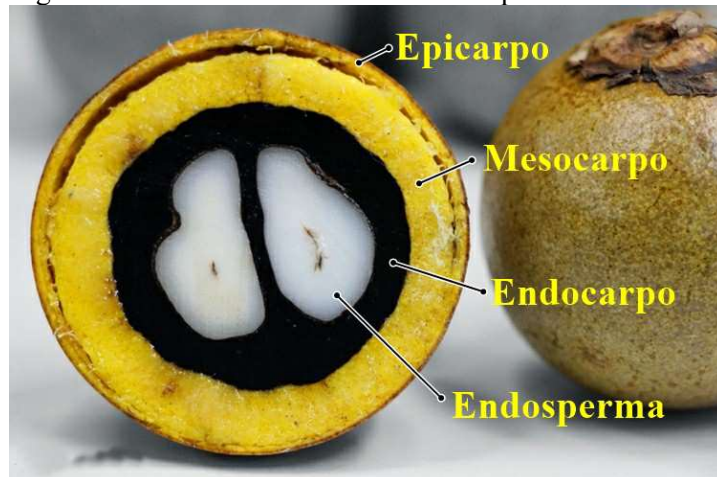
A madeira de eucalipto é a espécie mais plantada no território brasileiro, sendo cerca de 5,5 milhões de hectares plantados, o que produz em média 39 m³/ha por ano. Devido ao seu rápido crescimento e flexibilidade quanto à adaptação à região de plantio, o eucalipto pode ser classificado em centenas de espécies reconhecidas botanicamente. Conseqüentemente, diferentes propriedades físicas e químicas são encontradas nos diferentes tipos de eucalipto, o que leva a grande variedade de aplicações da madeira, como na geração de energia, na produção de celulose e papel, no setor de movelaria, além da produção de carvão vegetal (Embrapa, 2019).

A espécie *Eucalyptus urograndis*, usada neste trabalho, é resultado do cruzamento genético entre as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. Possui elevada densidade básica, alto teor de lignina e baixo teor de cinzas, sendo estas características ideias para produção de carvão vegetal de qualidade (SILVA, 2019).

2.6.3 Endocarpo do fruto de palmeira macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), por sua vez, é uma espécie de palmeira encontrada em florestas tropicais do norte ao sudeste brasileiro. Seu fruto é apresentado na Figura 2.7, sendo constituído pelo epicarpo duro, o mesocarpo fibroso e oleoso, o endosperma oleoso na região interna e pelo endocarpo duro. O endocarpo apresenta elevado teor de lignina e alta resistência mecânica, o que o caracteriza como um bom precursor para produção de carvão vegetal (RIOS *et al.*, 2015).

Figura 2.7 – Estrutura interna do fruto de palmeira macaúba.



Fonte: Site Portal da Macaúba, acesso em maio de 2020.

2.6.4 Lignina

A lignina é um biopolímero presente na madeira, sendo parte da composição básica da parede celular vegetal, juntamente com a celulose e holocelulose. É responsável pelo transporte de água, nutriente e metabólitos e confere resistência mecânica às paredes celulares, além de proteção contra degradação (ARAÚJO, 2015; LINO, 2015). Devido à resistência mecânica e térmica, a lignina é o principal componente da madeira de interesse para produção de carvão vegetal, possuindo baixa decomposição após pirólise e favorecendo a formação de carvões densos e fisicamente resistentes (YANG *et al.*, 2007).

2.7 Casca de Arroz

No Brasil, cerca de 15 milhões de toneladas de arroz em casca são produzidas anualmente, sendo o país o maior produtor e consumidor de arroz fora do continente asiático. Atualmente, existem mais de 1100 indústrias brasileiras processadoras de arroz, sendo a maioria de elevado padrão tecnológico de acordo com o projeto Brazilian Rice, realizado pela Associação Brasileira da Indústria do Arroz (2020).

Durante sua produção, as partes não aproveitáveis do cereal, como folhas, caule e casca, são descartadas. Devido à elevada produção, grandes volumes de resíduos são gerados, tornando-se sua eliminação um problema para a indústria e agricultura. Para cada tonelada de arroz produzida, cerca de 23% corresponde à casca (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

A casca de arroz é o revestimento gerado durante o desenvolvimento do grão e possui elevado volume e baixa densidade, o que acarreta na ocupação de grandes áreas quando depositada para decomposição, que ocorre lentamente. O material possui características fibrosas, e é composto por aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduos orgânicos (SILVA, 2009).

Diante disso, variadas formas de aproveitamento da casca de arroz têm sido desenvolvidas, como o uso em rações para animais, compostagem, como meio filtrante e composição de tijolos. Quando submetida a combustão, a casca de arroz pode ser usada como fonte energética, e suas cinzas são aplicadas como aditivos de borracha, abrasivo para moagem e na composição de cimentos (SILVA, 2009).

Sua composição química elementar varia de acordo com a forma de cultivo, tipo de solo e clima (CORDEIRO, 2006). Na Tabela 2.1 encontram-se análises da composição elementar de diferentes tipos de casca de arroz, apresentadas no trabalho de Hwang e Chandra (1996):

Tabela 2.1 - Composição química elementar da casca de arroz.

Tipo	Composição Química (%)					
	C	H	O	N	S	Cinza
1	38,3	5,7	39,8	0,5	0,0	15,5
2	39,4	5,5	36,1	0,5	0,2	18,2
3	39,5	5,5	37,7	0,8	0,0	16,5

Fonte: adaptado de Hwang e Chandra, 1996.

De acordo com os autores, a casca de arroz é composta principalmente por carbono e oxigênio. Seu elevado teor de carbono possibilita a aplicação do resíduo agrícola como material absorvedor de micro-ondas, uma vez que este é um elemento capaz de absorver ondas eletromagnéticas (LEE *et al.*, 2013; MENÉNDEZ *et al.*, 2010).

2.7.1 Casca de Arroz como Material Absorvedor

Na literatura são encontrados trabalhos que tiveram o objetivo de avaliar a capacidade de absorção de radiação micro-ondas do resíduo casca de arroz, sendo alguns apresentados a seguir.

Lee *et al.* (2013) investigaram a performance de absorção de micro-ondas do composto de casca de arroz e resina, avaliando a influência da espessura do material sobre

a capacidade de absorção. As propriedades dielétricas foram medidas por uma sonda dielétrica *Agilent* e foi aplicada a técnica de simulação de guia de onda retangular para mensurar a absorção e as perdas de energia por reflexão de ondas. Os autores constataram que a absorção de radiação ocorre de modo mais eficiente para as maiores espessuras do composto. Foram encontrados valores de constante dielétrica de 2,4 e fator de perda entre 0,35 e 0,40 para a faixa de frequência de 12 a 18 GHz.

No estudo de Nornikman *et al.* (2009), casca de arroz misturada com resina e moldada em formas piramidais foi aplicada como material absorvedor para revestimento das paredes de uma câmara anecoica, uma sala projetada pra reter reflexões de ondas sonoras e eletromagnéticas. Testes foram realizados para investigar a absorção de ondas no intervalo de frequência de 1 a 20 GHz. Foram utilizados dois tipos de resina, formaldeído de ureia e fenol formaldeído, as quais foram empregadas nas porcentagens mássicas de 10, 20 e 30%, gerando diferentes misturas com a casca de arroz. Para medir as propriedades dielétricas, foi adotado o método de medida em espaço livre. Os resultados demonstraram que as diferentes misturas apresentam diferentes valores de constante dielétrica, e assim, diferentes perfis de absorção e reflexão das ondas eletromagnéticas. Além disso, foi observado que o aumento do percentual de resina elevou a refletividade do material, diminuindo a capacidade de absorção. Por fim, os autores concluíram que a casca de arroz possui grande potencial de uso como material absorvedor de micro-ondas.

Jung, Sporket e Rosa (2016) também estudaram a capacidade de absorção da casca de arroz como absorvedor piramidal, porém misturando-a com resíduos de MDF (*Medium-Density Fiberboard*), um resíduo das indústrias moveleiras cujo descarte também gera danos ambientais. O compósito formado na mistura foi submetido a testes para radiação eletromagnética de frequências entre 800 MHz e 6GHz, sendo que a emissão das ondas foi realizada por uma antena transmissora do tipo Horn, posicionadas de forma que a radiação foi emitida em um ângulo de 45 °C em relação ao plano onde as pirâmides de casca de arroz/MDF se apoiavam. O analisador de rede vetorial *Agilent* modelo N5230C foi usado. Os resultados mostraram que o material teve melhor desempenho na absorção de radiação a 2,45 GHz, sendo que para essa frequência houve pouca reflexão da radiação incidente.

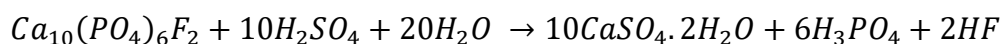
2.8 Fosfogesso

Uma vez que os materiais absorvedores de radiação micro-ondas vêm sendo desenvolvidos através de compósitos formados por materiais de diferentes propriedades, acredita-se que, assim como a casca de arroz, muitos resíduos industriais podem ser aproveitados como absorvedores de radiação se, quando investigados, apresentarem propriedades ideais para tal uso. Um dos objetivos deste trabalho é realizar tal estudo em relação ao resíduo fosfogesso.

Denomina-se fosfogesso o subproduto gerado na produção de ácido fosfórico, resultante da reação entre a apatita presente na rocha fosfática e o ácido sulfúrico em meio aquoso. O termo fosfogesso é frequentemente usado na literatura para se referir ao resíduo do gesso ou seu subproduto, que possui fósforo em sua composição (0,7 a 0,9%) (SANTOS, 2001).

O ácido fosfórico produzido é usado, principalmente, como matéria-prima para produção de fertilizantes fosfatados e possui grande importância para este setor. Sua produção anual ultrapassou a marca de 2 milhões de toneladas em 2017, sendo o Brasil o maior produtor da América Latina. Para cada tonelada de anidrido fosfórico (P_2O_5), são produzidos entre 4 e 6 toneladas de fosfogesso, sendo esta quantidade dependente da rocha fosfática e do rendimento de P_2O_5 da produção do ácido fosfórico (MESQUITA, 2007; SILVA; GIULIETTI, 2010).

A reação química do processo de produção do ácido fosfórico, do fosfogesso e do ácido fluorídrico é apresentada abaixo (MESQUITA, 2007):



O sulfato de cálcio dihidratado formado na reação ($10CaSO_4 \cdot 2H_2O$) é separado do produto final, originando o fosfogesso. Este subproduto possui impurezas que o diferenciam do gesso, como fosfatos, fluoretos, matéria orgânica, minerais, metais pesados e radionuclídeos, que também limitam sua aplicação e seu descarte no meio ambiente (LUTHER; DUDAS; RUTHERFORD, 1993).

As indústrias produtoras de ácido fosfórico são responsáveis pela disposição do fosfogesso gerado em seus processos. Apesar da elevada taxa de produção, somente cerca de 15% do fosfogesso gerado é aplicado de forma positiva, sendo reciclado principalmente na indústria civil e no setor agrícola. O restante é disposto em pilhas, sem tratamento, representando um risco ambiental (LAMBERT *et al.*, 2018).

As principais formas de descarte deste material são: retorno à mina de extração de fosfato, lançamento em corpos d'água e empilhamento em regiões próximas às indústrias produtoras.

O retorno à mina de extração só é economicamente viável quando o local de produção do ácido fosfórico não é distante da indústria produtora do resíduo. O fosfogesso é misturado à argila caulínica, formando uma mistura geotecnicamente estável, sem riscos ambientais.

Já a descarga em rios e oceanos é realizada por poucas indústrias, uma vez que grande parte das plantas de ácido fosfórico não se encontram próximas a corpos d'água que podem receber o material sem sofrer danos ambientais. Para os casos onde a descarga em rios e oceanos é realizada, faltam estudos consistentes para avaliar o impacto causado. Este método de descarte não é utilizado no Brasil.

O empilhamento do fosfogesso em áreas próximas à indústria é a forma mais comum de deposição, apesar do preço das terras ser um fator que pode elevar o custo deste tipo de disposição. Além da disponibilidade de grandes terrenos, é necessário a impermeabilização do solo (SILVA; GIULIETTI, 2010). Um exemplo deste tipo de deposição é apresentado na Figura 2.8, que mostra um empilhamento de fosfogesso feito por uma indústria de fertilizantes.

Figura 2.8 - Pilha de fosfogesso em Uberaba, Minas Gerais.



Fonte: Costa (2011).

Mesmo com o devido tratamento do solo, o fosfogesso estocado necessita de soluções. É o caso da Indústria Carboquímica Catarinense, no sul de Santa Catarina, que apesar de já ter cessado suas atividades de produção, possui um depósito de mais de 3

toneladas de fosfogesso empilhado na região da antiga fábrica (CAJAZEIRAS; CASTILHOS JR., 1998).

Ao longo dos anos, desde o início da produção de ácido fosfórico, têm-se buscado formas de transformar o fosfogesso em um subproduto comercializável e reaproveitável. Variadas aplicações do fosfogesso foram desenvolvidas, apesar de haver determinadas características do material que limitam sua utilização, como a presença de impurezas, radioatividade, acidez residual e baixa escoabilidade quando seco. Como a composição do material varia de acordo a rocha fosfática e o processo de exploração aplicado, é necessário analisar o fosfogesso antes de utilização (SILVA; GIULIETTI, 2010).

Os principais usos do fosfogesso, atualmente, estão relacionados aos setores civil, agrícola e a processos químicos. De acordo com a legislação NBR 10004 da ABNT (2004), o material é classificado como resíduo classe 2A não inerte, necessitando de cuidados especiais em seu manuseio e armazenamento.

Na construção civil, o fosfogesso tem sido utilizado na produção de placas, tijolos e ladrilhos, sendo previamente purificado através de calcinação e recristalização (MESQUITA, 2007). Apesar de gerar materiais de boas propriedades físicas e estruturais, essa utilização é limitada pela radioatividade, sendo um empecilho para aplicação em larga escala (CHANG; MANTELL, 1990; RAJKOVIĆ; TOŠKOVIĆ, 2002).

Na indústria de cimento, o fosfogesso é utilizado como aditivo, com a função de controlar o tempo de pega e substituindo a gipsita ou anidrita natural na fabricação do Cimento Portland. Devido às suas impurezas, também é necessário realizar um pré-tratamento do fosfogesso antes de sua aplicação para este fim. Segundo estimativas, são utilizadas de 400.000 a 500.000 toneladas por ano de fosfogesso pelas indústrias de cimento brasileiras (OLIVEIRA, 2005).

No setor agrícola, estudos têm sido desenvolvidos sobre o uso de fosfogesso como fonte de cálcio e enxofre, e na correção de solos sódicos e ácidos. Produtos cultivados em solos tratados com o resíduo de gesso têm apresentado melhorias em sua qualidade, como é o caso das culturas de feijão e soja analisadas em São Paulo. Para o feijão, houve aumento de 13 a 54% na produtividade, enquanto para a soja o percentual foi de 28 a 37% (OLIVEIRA, 2005).

Na indústria química, o fosfogesso pode ser aplicado na produção de papel, plásticos e tintas, contanto que haja beneficiamento ou processamento mineral prévio, para remoção de impurezas (WATER, 1989).

Ainda no setor de processos químicos, há trabalhos encontrados na bibliografia referentes ao uso de fosfogesso em sistemas de lixiviação, como no estudo de Lambert *et al.* (2018), que desenvolveu um processo para aumentar a eficiência de lixiviação de metais de terras raras (como neodímio, disprosio e ítrio) a partir do fosfogesso, utilizando radiação micro-ondas. O aquecimento produz fissuras e poros na estrutura do material, permitindo maior infiltração do lixivante. Para diferentes tempos de aquecimento e potência da radiação micro-ondas aplicadas, o processo resultou no aumento de mais de 20% da eficiência na lixiviação dos metais, sendo que para o tempo de 15 minutos e potência 1200 W, foram alcançadas eficiências de 80, 99 e 99% na extração de neodímio, ítrio e disprosio, respectivamente.

Uma das propostas deste estudo é investigar a possibilidade do uso de fosfogesso como um material absorvedor de micro-ondas.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais, métodos de caracterização e a unidade experimental empregados, além das condições operacionais aplicadas aos procedimentos experimentais.

3.1 Materiais

Os materiais analisados neste trabalho foram carvões vegetais e carvões vegetais ativados, casca de arroz e fosfogesso.

3.1.1 Carvões Vegetais

Foram utilizadas três diferentes espécies de carvão que diferem em sua matéria-prima de origem: madeira *Eucalyptus urograndis*, endocarpo do fruto de palmeira macaúba e lignina. Os materiais foram provenientes de trabalhos realizados anteriormente por Silva (2019) na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da UFU (UPEQ/UFU). O autor produziu os três tipos de carvão a partir do processo de carbonização (ou pirólise lenta) em um forno mufla Linn Elektro Therm GMBHKK260 SO 1060, com taxa de aquecimento de 0,75°C/min e tempo de residência de 30 minutos na temperatura de carbonização de 380°C.

Para caracterização e aplicação nos ensaios experimentais, os três tipos de carvão vegetal foram primeiramente triturados em moinho de martelo.

A Figura 3.1 apresentam-se os três tipos de carvão vegetal utilizados em sua forma triturada:

Figura 3.1 - Carvão produzido a partir do endocarpo do fruto de macaúba (A), madeira *Eucalyptus urograndis* (B) e lignina (C).



Fonte: própria autora.

3.1.2 Casca de Arroz

A casca de arroz utilizada nos experimentos é um resíduo proveniente da agroindústria da região do Vale do Paraíba, no interior do Estado de São Paulo. Para caracterização e aplicação nos ensaios experimentais, a casca de arroz foi triturada em moinho de martelo. O material é apresentado na Figura 3.2:

Figura 3.2 - Casca de arroz triturada.



Fonte: própria autora.

3.1.3 Fosfogesso

O fosfogesso utilizado durante os ensaios, apresentado na Figura 3.3, é proveniente da empresa Mosaic Fertilizantes, situada no complexo industrial de Uberaba (Minas Gerais) e que desenvolve atividades voltadas para produção de matéria-prima para fertilizantes e insumos agrícolas.

Figura 3.3 - Fosfogesso.



Fonte: própria autora.

3.2 Caracterização dos Materiais

3.2.1 Densidade

A densidade dos carvões vegetais, casca de arroz, fosfogesso e areia foi determinada pelo método de picnometria a Hélio, utilizando o equipamento *AccuPyc 1331* da marca Micromeritics®, com precisão de $\pm 10^{-4}$ g/cm³. O valor de densidade obtido para cada material é resultado da média de cinco medidas de uma mesma amostra realizadas pelo equipamento.

3.2.2 Estrutura Superficial

A análise da estrutura superficial dos carvões vegetais, casca de arroz e fosfogesso foi obtida pelo método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Primeiramente, as amostras foram fixadas em *stubs* e cobertas com uma fina camada de ouro, utilizando o metalizador Leica EM SCD050. Em seguida, o material foi analisado através do microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss®, modelo EVO MA10.

3.2.3 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica dos carvões vegetais e do fosfogesso foi obtida utilizando-se o analisador de partículas por difração a *laser* Mastersizer 2000 da Malvern Instruments® e o modelo de Fraunhofer. Álcool isopropílico foi usado como diluente para

dispersão das partículas, com adição de cloreto de cálcio como aditivo na concentração de 1g/L.

Inicialmente, pretendia-se obter a distribuição de tamanho das partículas de casca de arroz por meio de processamento de imagem digital utilizando o equipamento Camsizer, uma vez que o analisador por difração a laser Mastersizer fornece medidas de partículas somente até 2mm. Porém, devido a atrasos consequentes da pandemia do coronavírus, não foi possível obter os resultados da análise a tempo suficiente para serem adicionados neste trabalho.

3.2.4 Composição Química

A composição química dos carvões vegetais, casca de arroz e fosfogesso foi determinada por meio de duas técnicas. Para a identificação dos compostos químicos presentes nos materiais de interesse, além da areia, empregou-se o método de Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando o espectrômetro Bruker S8 Tiger. A análise foi realizada aplicando-se a técnica Quant-Express, sendo as amostras preparadas através de prensagem com cera. Além do método FRX, foi realizada análise elementar para investigar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais. Para isso, foi utilizado o Elemental Analyzer modelo 2400 CHNS, fabricado pela Perkin-Elmer.

3.2.5 Teor de Umidade

Para medidas do teor de umidade dos carvões vegetais, casca de arroz e fosfogesso, primeiramente as amostras dos materiais foram colocadas em placas de petri e o conjunto placa/amostra foi pesado. Em seguida, o material permaneceu em uma estufa elétrica a 105 °C por 24 horas. Por fim, o conjunto placa/amostra foi novamente pesado em uma balança analítica. O teor de umidade em base úmida, que corresponde à relação entre a massa de água presente no material e a massa total (material seco e massa de água) foi determinado através da seguinte expressão:

$$U_{bu} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_p} \times 100 \quad (3.1)$$

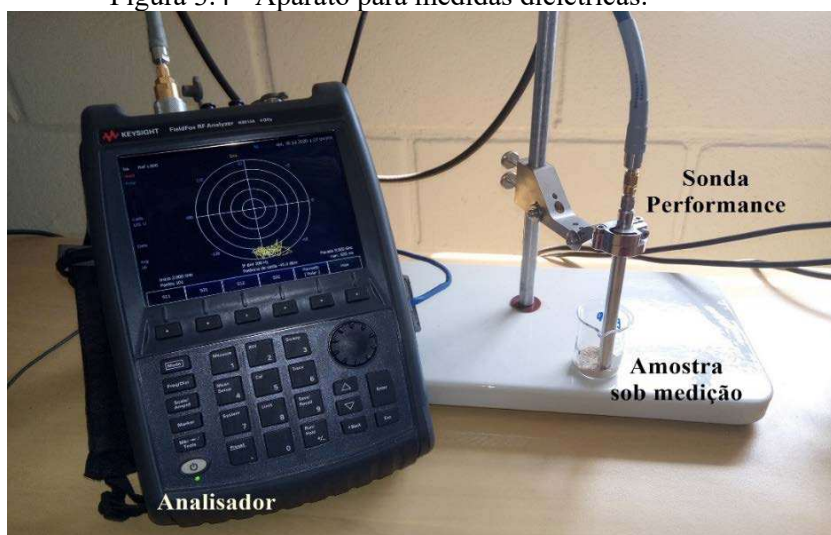
Sendo que U_{bu} indica o teor de umidade expresso em porcentagem em base úmida, m_i representa a massa inicial do conjunto placa/amostra, m_f representa a massa final do conjunto e m_p indica a massa da placa, em gramas. Para a determinação do teor de umidade, as análises foram realizadas em triplicata.

Segundo a literatura, é necessário temperatura acima de 115 °C para que o fosfogesso se desidrate, passando de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (HEWLETT, 2004). Assim, o ensaio realizado a 105 °C para avaliar o teor de umidade não alterou a estrutura cristalina do material.

3.2.6 Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas (constante dielétrica, fator de perda e tangente de perdas) dos carvões vegetais, casca de arroz, fosfogesso e areia foram medidas à frequência de 2,45GHz e à temperatura ambiente por meio do analisador RF Fieldfox Keysight N9913A[®] apresentado na Figura 3.4, com a sonda coaxial de alta performance (modelo N1501A). Os valores obtidos para as propriedades dielétricas resultaram da média de 10 medições, para cada material.

Figura 3.4 - Aparato para medidas dielétricas.



Fonte: própria autora.

3.2.7 Morfologia dos Carvões Vegetais

Para estudo do efeito da ativação química sobre os carvões vegetais, foram analisados a área superficial, o volume e o diâmetro médio dos poros por meio de um

porosímetro ASAP Micromeritics, modelo ASPA2020 Plus. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU). Para fins de comparação, os carvões foram caracterizados na forma não-ativada e ativada.

Foi empregado o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que se baseia na adsorção de gás nitrogênio a pressões relativas P/P_0 abaixo de 0,3. O gás passa sobre a amostra de material resfriada e sua composição de saída é alterada a cada pressão, o que é identificado através de detecção de condutividade térmica. Quando a amostra é aquecida, o gás é desorvido. O método BET estabelece relação entre a energia de adsorção e a interação entre o adsorvente e o gás nitrogênio. A quantidade de gás adsorvido é diretamente proporcional a área superficial do sólido em análise.

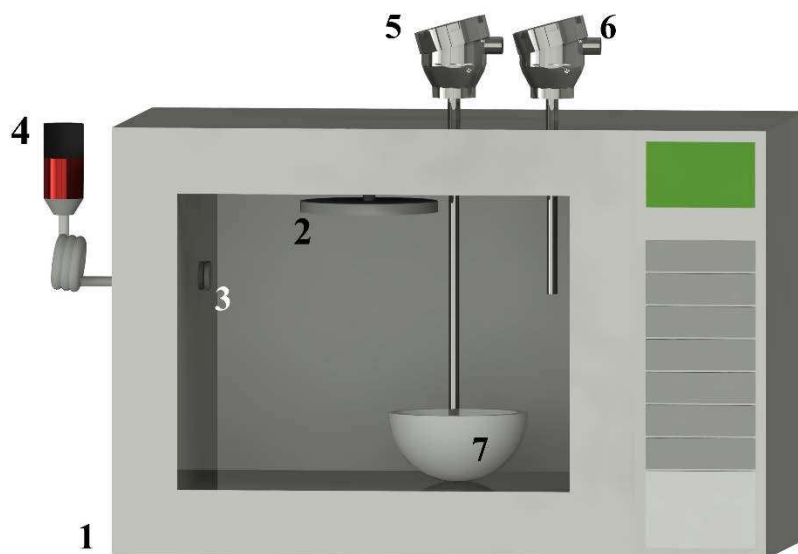
3.3 Unidade Experimental

O equipamento utilizado neste trabalho para aquecimento dos materiais foi o forno micro-ondas SHARP® modelo R23GT, com potência total de 1600W e composto por dois magnétrons, sendo a frequência nominal 2,45GHz.

Na Figura 3.5 é apresentado um esquema da unidade experimental, em que:

- 1) indica o forno micro-ondas, cuja cavidade interna possui dimensões 33x33x21cm;
- 2) disco giratório de metal, responsável pela distribuição das ondas eletromagnéticas do guia de ondas superior;
- 3) saída para exaustão de vapores;
- 4) manômetro transmissor de pressão NOVUS TP-691 com faixa de -1 a 1 bar;
- 5) termopar tipo K ALUTAL, para medidas de temperatura do leito (faixa de 35 a 550°C);
- 6) termopar tipo K ALUTAL, para medidas de temperatura do vapor no interior da cavidade (faixa de 60 a 200°C);
- 7) recipiente de porcelana para aquecimento das amostras.

Figura 3.5 - Unidade experimental de aquecimento por micro-ondas.



Fonte: própria autora.

Os sinais enviados pelos transmissores de pressão e temperatura foram captados por uma placa de aquisição de dados National Instruments modelo USB 6009, sendo o controle e monitoramento das variáveis realizado através do software LabVIEW® 2010.

3.4 Metodologia Experimental

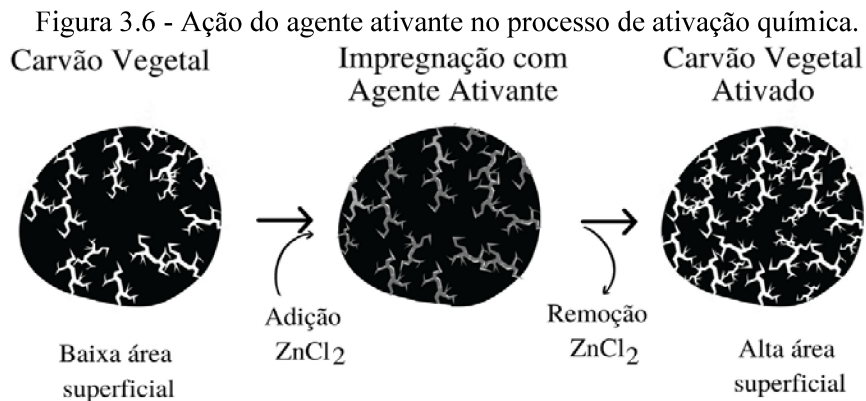
3.4.1 Ativação do Carvão

Os carvões vegetais de madeira *Eucalyptus urograndis*, endocarpo do fruto de palmeira macaúba e lignina foram estudados em sua forma não ativada e ativada. Assim, uma parcela do material passou por ativação química, segundo o seguinte procedimento:

1. Impregnação com agente ativante

Primeiramente, foi feita a solução de cloreto de zinco, dissolvendo-se 200 g do agente ativante em 600 mL de água destilada. Em seguida, o carvão foi impregnado com a solução, mantendo-se a proporção 1 g de carvão: 1 g de $ZnCl_2$: 3 mL de água destilada.

O cloreto de zinco é integrado à estrutura do carvão vegetal, penetrando nos poros existentes e atuando como molde para o aumento e formação de novos poros (MARSH; REINOSO, 2006). Sua atuação é representada na Figura 3.6:



O carvão impregnado com a solução de cloreto de zinco foi deixado em repouso por 24 horas. Em seguida, o material permaneceu em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por mais 24 horas.

2. Tratamento térmico

Para o tratamento térmico, foi utilizada a unidade experimental apresentada na Figura 3.7:

Figura 3.7 - Unidade experimental para ativação de carvão.

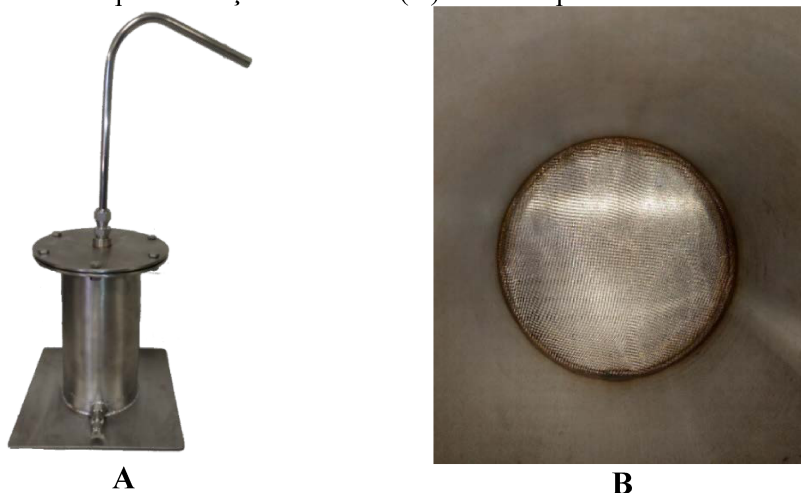


Fonte: própria autora.

O número 1 indica o reator de inox com canal para injeção de gás inerte (nitrogênio), 2 indica o forno mufla *JUNG*[®] com controlador de temperatura, 3 indica o cilindro de gás nitrogênio e 4 aponta para o sistema de exaustão dos gases liberados durante o processo.

As dimensões do reator estão contidas no Apêndice A. Para a retenção do carvão vegetal em seu interior, ele possui uma tela de aço inoxidável com extremidades soldadas a cerca de 20mm acima de sua base, como demonstrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Reator para ativação de carvão (A) e vista superior do interior do reator (B).



Fonte: própria autora.

Para a ativação, o carvão seco e impregnado com ZnCl_2 foi colocado no interior do reator que, por sua vez, foi acoplado no interior do forno mufla. Foi aplicada a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minutos}$ até o alcance de $600\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se esta temperatura por 2 horas. Gás nitrogênio percorreu o reator durante todo o processo.

Em elevadas temperaturas, a ação desidratante do cloreto de zinco leva à liberação de substâncias voláteis, o que resulta na formação de poros na estrutura do carvão (HOCK; ZAINI, 2018).

3. Lavagem do carvão

Como a temperatura do processo de ativação é abaixo do ponto de ebulição do cloreto de zinco ($732\text{ }^\circ\text{C}$), resíduos do sal permanecem nos poros do carvão após o tratamento térmico e podem ser removidos através de lavagem com ácido (DURAL *et al.*, 2011; HOCK; ZAINI, 2018). Assim, após o tratamento térmico e o resfriamento, o carvão vegetal foi lavado com solução aquosa que ácido clorídrico, na concentração de 3 mol/L . Em seguida, o material foi lavado com água destilada até o alcance do pH entre 5 e 6.

Por fim, o carvão foi deixado em estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para secagem.

3.4.2 Ensaios de Aquecimento do Material Puro

Para a análise da taxa de aquecimento e perfil de temperatura, os materiais foram aquecidos separadamente, em seu estado puro. Para isso, foram empregados a massa de 20 g de material, a potência de 960 W e o tempo de aquecimento de 5 minutos.

A variação da temperatura do leito foi monitorada através de um termopar tipo K acoplado ao forno. O controle das variáveis realizado através do software LabVIEW® 2010 permitiu a obtenção dos dados de temperatura.

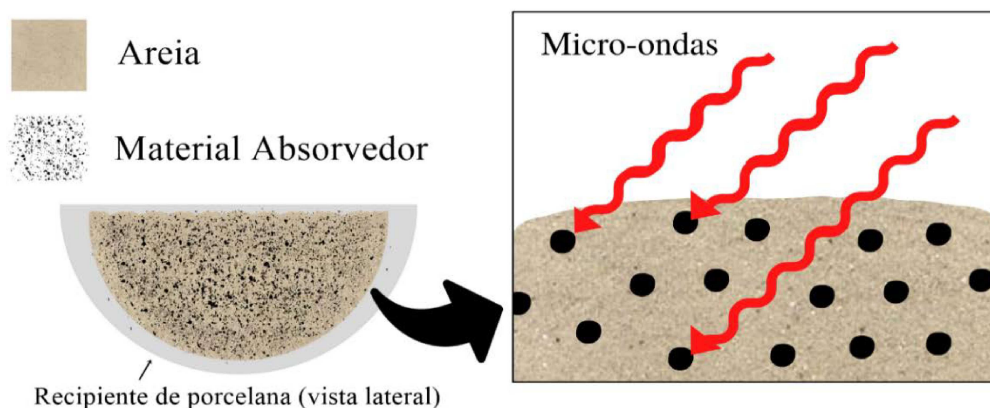
3.4.3 Planejamento de Experimentos

O efeito das variáveis concentração mássica de material absorvedor em mistura com areia e potência do forno micro-ondas sobre a taxa de aquecimento dos materiais (°C/min) foi analisado através de Planejamento Fatorial 3^2 para cada um dos materiais de interesse desse trabalho – os carvões vegetais não ativados e ativados, a casca de arroz e o fosfogesso.

Durante os ensaios do planejamento o material foi misturado a areia padronizada de 0,149 mm (#100), produzidas conforme a norma ABNT NBR 7214:2015. Em todos os testes foi empregada a massa de 200g da mistura do material em análise e areia.

A areia foi usada por possuir baixa perda dielétrica e ser um material transparente, que permite a passagem de micro-ondas no seu interior sem gerar atenuações. Assim foi possível obter resultados referentes ao comportamento do material absorvedor presente na mistura, uma vez que as micro-ondas atravessam a areia e sofrem somente o efeito das partículas do material de interesse, como esquematizado na Figura 3.9:

Figura 3.9 - Ação das micro-ondas sobre a mistura do material absorvedor com areia.



Fonte: própria autora.

Foram implementados valores de concentração mássica do material de interesse na faixa de 1 a 5% m/m, tendo como base os trabalhos de Lin *et al.*, (2010) e de Liu e Yu (2006). O tempo de aquecimento durante todos os ensaios foi de 10 minutos.

Para os carvões vegetais ativados, foi necessário reduzir os valores de concentração mássica aplicados. Isto porque, mesmo no menor nível de potência (640 W) e na concentração mássica intermediária (3% m/m), os termopares indicaram alcance de mais de 420 °C no leito da mistura. Assim, para garantir segurança nos ensaios e para que o sistema do forno não provocasse seu desligamento por superaquecimento do magnetron, foram definidos valores de concentração mássica menores para o planejamento experimental realizado com carvões vegetais ativados. O magnetron é o componente do forno micro-ondas responsável pela geração das ondas eletromagnéticas.

Os valores das variáveis independentes e suas formas codificadas são apresentados na Tabela 3.1.

O conjunto de experimentos para cada um dos materiais investigados consistiu em 11 ensaios, sendo que foram realizadas duas réplicas no ponto central. A Tabela 3.2 mostra a matriz do Planejamento Fatorial em sua forma codificada.

Tabela 3.1 - Valores das variáveis independentes e suas formas codificadas.

Nível	Potência	Concentração Mássica ¹	Concentração Mássica ²
-1	640W	1% m/m	0,2% m/m
0	960W	3% m/m	0,6% m/m
+1	1280W	5% m/m	1% m/m

¹: Planejamento fatorial realizado com carvões vegetais não ativados, casca de arroz e fosfogesso.

²: Planejamento fatorial realizado com carvões vegetais ativados.

Tabela 3.2 - Matriz para Planejamento Fatorial 3² com duas réplicas no ponto central.

Ensaio	Potência	Concentração Mássica
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	0	-1
5	0	0
6	0	+1
7	+1	-1
8	+1	0
9	+1	+1
10	0	0
11	0	0

Os valores codificados dos fatores independentes foram calculados segundo a Equação 3.2

$$x = 2 \frac{\delta - \bar{\delta}}{d} \quad (3.2)$$

Onde x corresponde ao valor do fator codificado, δ indica o valor original do fator, $\bar{\delta}$ é o valor original do ponto central e d corresponde a diferença entre os níveis -1 e +1.

Os níveis de potência e o tempo de aquecimento empregados foram definidos, após ensaios exploratórios, por não provocarem o desligamento do forno por superaquecimento.

A taxa de aquecimento, variável resposta analisada nos planejamentos, foi calculada dividindo-se a variação da temperatura em °C pelo tempo de aquecimento decorrido em minutos.

O método dos mínimos quadrados foi ajustado aos dados experimentais no software *Statistica*. Foi feita análise de variância da regressão com base no quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) e adotou-se o nível de significância de 5%. O efeito das variáveis independentes foi avaliado pela técnica de superfície de resposta.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes de caracterização dos materiais empregados e nos ensaios experimentais realizados através do aquecimento por micro-ondas. Os Planejamentos Fatoriais 3^k serão apresentados, assim como as medidas das propriedades dielétricas, os quais foram usados para a avaliação do potencial de absorção de micro-ondas dos materiais em estudo.

4.1 Ensaios de Caracterização

A seguir são apresentados os resultados referentes à caracterização dos carvões vegetais, casca de arroz e fosfogesso em relação à sua densidade, estrutura superficial, distribuição de tamanho, composição química e teor de umidade.

4.1.1 Densidade

A densidade dos carvões vegetais não-ativados e ativados, casca de arroz e fosfogesso, determinada pelo método de picnometria a Hélio, é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores de densidade determinado por picnometria a hélio.

Material	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)
Areia	2,652	0,001
Carvão Eucalipto	1,460	0,001
Carvão Eucalipto Ativado	1,681	0,001
Carvão Macaúba	1,426	0,005
Carvão Macaúba Ativado	1,618	0,010
Carvão Lignina	1,466	0,001
Carvão Lignina Ativado	1,649	0,009
Fosfogesso	2,659	0,002
Casca de Arroz	1,434	0,001

Os resultados encontrados mostram que a densidade dos carvões vegetais não-ativados é da mesma ordem de grandeza para os três materiais. Além disso, os três carvões apresentaram aumento da densidade em sua forma ativada. Não foram encontradas referências de valores para densidade de carvões vegetais na literatura para fins de comparação.

A densidade encontrada para o fosfogesso (sulfato de cálcio) está de acordo com os resultados encontrados por Lambert *et al.* (2018), cujos valores foram $2,3 \text{ g/cm}^3$ para o sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e $2,7 \text{ g/cm}^3$ para o sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

O valor de densidade para casca de arroz também é coerente com a literatura, uma vez que Fernandes *et al.* (2015) encontraram densidade igual a $1,40 \text{ g/cm}^3$ e Oliveira e Tannous (2009) encontraram o valor de $1,60 \text{ g/cm}^3$ em seus trabalhos.

4.1.2 Estrutura Superficial

As imagens obtidas na análise da estrutura superficial dos carvões vegetais não-ativados e ativados, casca de arroz e fosfogesso são apresentadas na Figura 4.1.

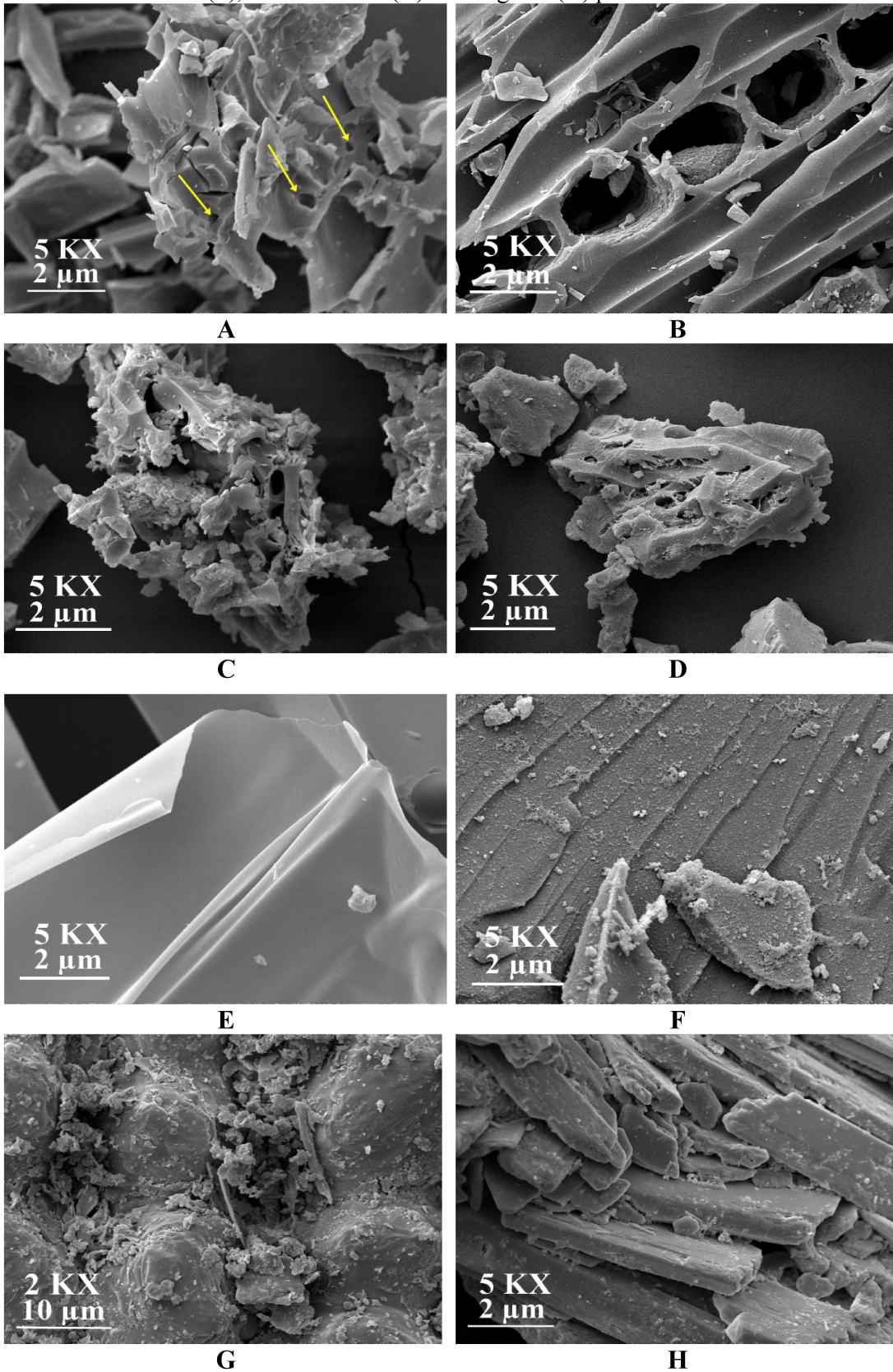
O carvão vegetal de madeira *Eucalyptus urograndis*, em sua forma não ativada (Figura 4.1A), apresentou presença de micro poros (indicados pelas setas amarelas) e aspecto quebradiço, o que pode ser efeito do processo de carbonização ou do tritramento pelo qual o material foi submetido. Já na forma ativada a (Figura 4.1B), a estrutura do carvão apresentou poros em maior tamanho e quantidade e menor teor de finos.

No carvão vegetal de endocarpo da palmácea macaúba não ativado (Figura 4.1C) foi possível identificar partículas em forma de grãos e flocos em diferentes tamanhos e parede celular espessa. Além disso, nota-se aparência quebradiça assim como no carvão de madeira eucalipto. No carvão ativado (Figura 4.1D), os flocos (partículas finas) estão presentes em menor quantidade e há poros na estrutura do material.

Já o carvão vegetal de lignina não ativado (Figura 4.1E) apresentou superfície mais lisa, quando comparado aos outros carvões. Em sua forma ativada (Figura 4.1F) a superfície tornou-se mais rugosa e com presença de fissuras.

A micrografia obtida para a casca de arroz (Figura 4.1G) demonstra a presença de ondulações em sua superfície, com partículas de menor tamanho espalhadas sobre elas. A estrutura do fosfogesso na Figura 4.1H caracterizou-se pelos planos paralelos ao longo de suas partículas e superfície lisa com presença de pequenas fissuras.

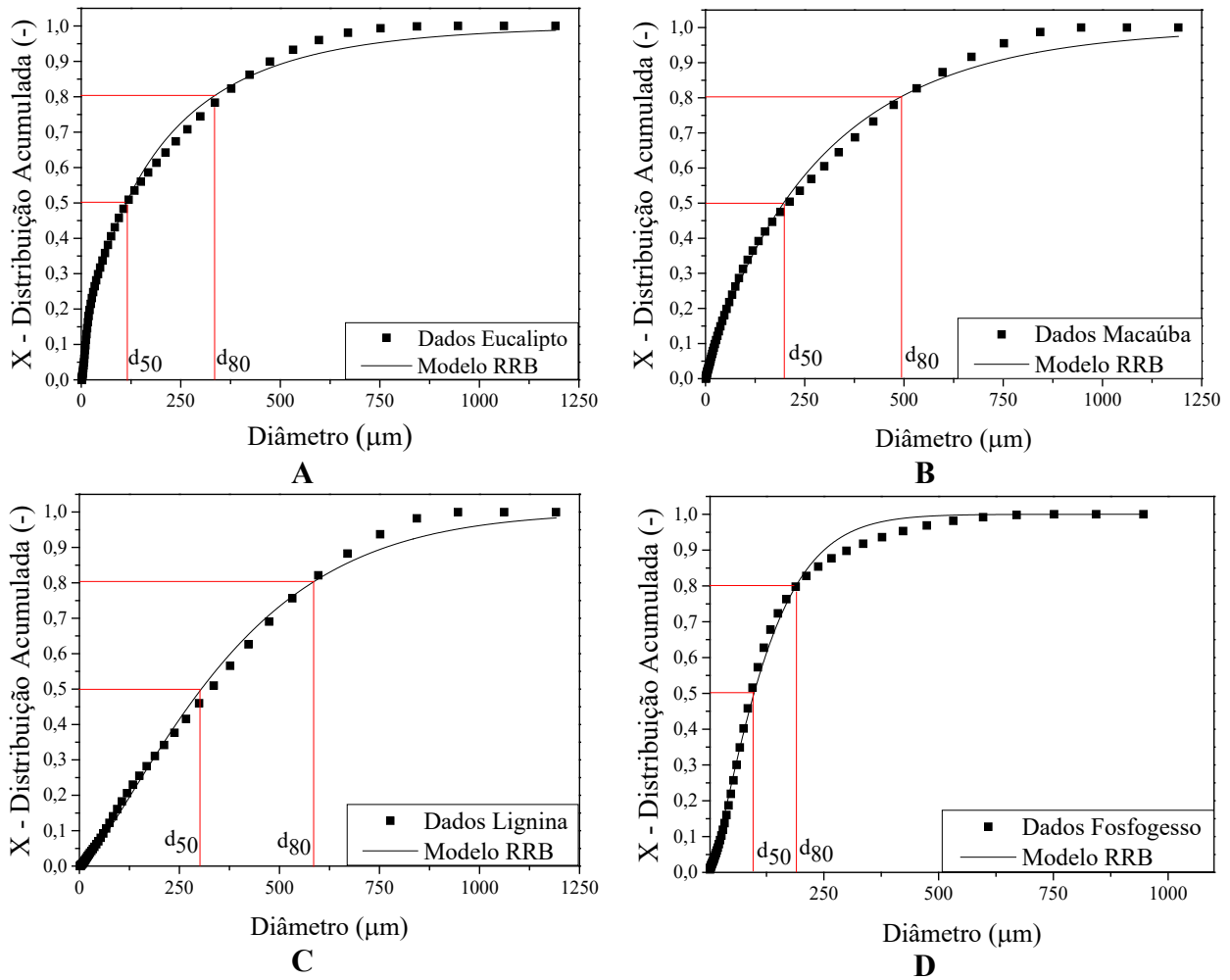
Figura 4.1 - Imagens do carvão vegetal de eucalipto não ativado (A) e ativado (B), carvão de endocarpo de macaúba não ativado (C) e ativado (D), carvão de lignina não ativado (E) e ativado (F), casca de arroz (G) e fosfogesso (H) pelo método MEV.



4.1.3 Distribuição Granulométrica

Na Figura 4.2 são apresentados os resultados da distribuição granulométrica acumulada, obtidos por difração a *laser* para os carvões vegetais e para o fosfogesso.

Figura 4.2 – Distribuição granulométrica dos carvões vegetais de eucalipto (A), de macaúba (B) e de lignina(C) e do fosfogesso (D).



O modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi o que apresentou melhor ajuste em relação aos dados de distribuição granulométrica para os quatro materiais analisados e é apresentado na Equação 4.1, onde X indica a fração cumulativa, d_p representa o diâmetro de partículas e D' e n são parâmetros do modelo. O diâmetro médio de Sauter de cada material é apresentado na Tabela 4.2, assim como o coeficiente de determinação em relação ao ajuste e os parâmetros obtidos.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{D'} \right)^n \right] \quad (4.1)$$

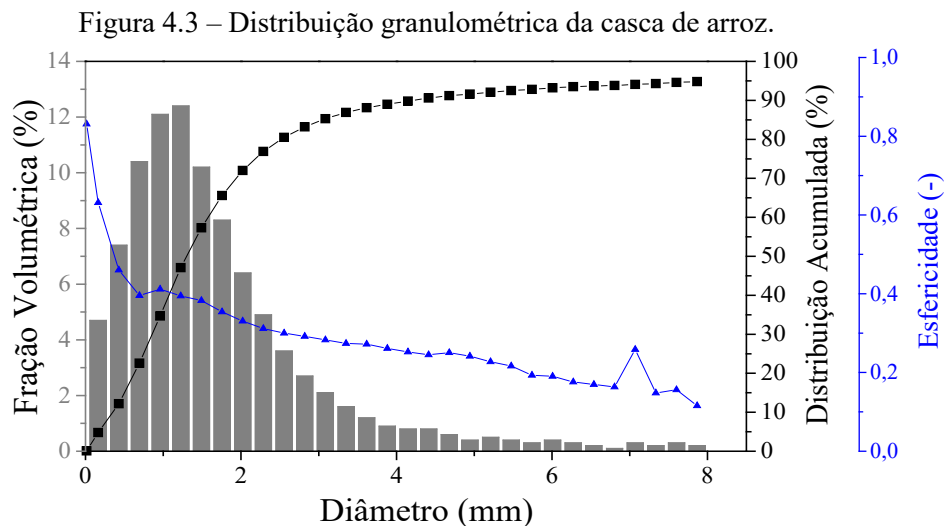
Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos no ajuste com modelos de distribuição granulométrica.

Material	Diâmetro médio de Sauter (μm)	Modelo RRB		R^2
		D'	n	
Carvão Eucalipto	30,49	180,33	0,78	0,9953
Carvão Macaúba	46,33	291,91	0,93	0,9971
Carvão Lignina	121,59	403,53	1,30	0,9969
Fosfogesso	38,02	130,27	1,28	0,9984

Para o carvão vegetal de madeira eucalipto, metade das partículas possui diâmetro inferior a 112,72 μm e 80% possui diâmetro inferior a 331,92 μm , ambos os diâmetros característicos indicados no gráfico de distribuição acumulada para cada material. Para o carvão vegetal produzido a partir do endocarpo de macaúba, metade das partículas possui diâmetro menor que 196,83 μm enquanto cerca de 80% possui tamanho menor que 486,94 μm . O carvão vegetal de lignina, por sua vez, possui metade de suas partículas com diâmetro de até 304,39 μm e 80% com diâmetro menor que 581,91 μm .

A partir da Figura 4.2D nota-se que, para o fosfogesso, a faixa de distribuição granulométrica é mais ampla que a dos carvões vegetais. Isso se deve à presença de uma pequena fração de partículas maiores, entre 300 e 600 μm , no material. Cerca de 80% das partículas de fosfogesso possuem diâmetro inferior a 188,93 μm .

A distribuição granulométrica da casca de arroz, por sua vez, foi obtida pelo método de imagem digital e os resultados são apresentados na Figura 4.3:



O tamanho característico usado para a análise granulométrica da casca de arroz foi o diâmetro máximo de Feret, que é o maior valor obtido a partir das medidas da distância máxima entre duas tangentes paralelas em uma partícula. Este parâmetro foi escolhido devido às partículas alongadas presentes na casca de arroz, como apresentado na Figura 3.2.

Observa-se na Figura 4.3 que a distribuição de tamanhos de partículas da casca de arroz é ampla, segundo a curva de distribuição acumulada. Porém, nota-se que as maiores frações volumétricas correspondem às partículas menores, que estão presentes em maior quantidade. A curva azul, que indica a esfericidade das partículas, mostra que as partículas maiores e presentes em menores frações volumétricas, são as de menor esfericidade, correspondendo às partículas alongadas. Para este material, metade das partículas possui diâmetro máximo de Feret inferior a 1,43 mm e 80% possui diâmetro inferior a 2,65 mm.

4.1.4 Composição Química

A composição química dos carvões vegetais, casca de arroz e fosfogesso foi obtida através do método de fluorescência de raios X (FRX) e por análise elementar. Isto porque a técnica FRX possui baixo rendimento para elementos leves, sendo difícil a quantificação de elementos com número atômico (Z) abaixo de 11 (correspondente ao sódio) (CONRAD; JULIUS-MAXIMILIANS, 2007). Como o carbono possui $Z=6$, foi realizada a análise elementar para obter teores mais confiáveis deste elemento nos materiais.

As Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentadas os principais compostos e elementos químicos presentes nos carvões vegetais antes e após ativação.

Tabela 4.3 - Composição química dos carvões vegetais por análise FRX.

Espécie	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão
	Eucalipto	Eucalipto Ativado	Macaúba	Macaúba Ativado	Lignina	Lignina Ativado
C (matriz)	98,50%		98,60%		98,60%	
CaO	0,58%	*	0,15%	-	0,11%	*
K ₂ O	0,48%	*	0,52%	-	*	*
SiO ₂	0,16%	*	0,36%	1,52%	*	*
SO ₃	*	8,20%	*	-	1,03%	7,97%
Al ₂ O ₃	*	*	*	7,24%	*	*
ZnO	*	22,64%	*	26,97%	*	21,92%
Cl	*	17,72%	*	7,32%	*	17,46%

*Porcentagens medidas por FRX abaixo de 0,1% não são apresentadas.

Tabela 4.4 - Composição química dos carvões vegetais por análise elementar.

Espécie	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	
	Eucalipto	Eucalipto Ativado	Macaúba	Macaúba Ativado	Lignina	Lignina Ativado	
Análise Elementar	C	75,39%	74,2%	71,31%	64,1%	71,3%	74,0%
	H	3,37%	1,78%	3,17%	1,94%	3,36%	1,77%
	N	0,40%	0,84%	0,35%	0,69%	0,35%	0,66%

Nota-se que os três materiais são predominantemente compostos por carbono ao observar os resultados da análise elementar (que oferece valores mais confiáveis para os níveis deste elemento).

Na forma ativada, a proporção de carbono é menor devido ao aumento do teor de outras espécies na composição química e ao consumo de carvão ocorrido na geração de novos poros. A presença de óxido de zinco e cloro após a ativação é decorrente das soluções de cloreto de zinco e ácido clorídrico utilizados como agente ativante e na lavagem ácida dos carvões. Isso indica que, mesmo após lavagem abundante com água destilada, estas espécies não foram totalmente removidas dos carvões vegetais ativados.

É necessário observar que os resíduos de óxido de zinco e cloro presentes nos carvões vegetais após ativação podem exercer influência na capacidade de absorção de radiação desses materiais, sendo um ponto a ser investigado em pesquisas futuras.

Na Tabela 4.5 e 4.6 são exibidos os resultados obtidos para composição química da casca de arroz, do fosfogesso e da areia.

Tabela 4.5 - Composição química da casca de arroz, fosfogesso e areia por análise FRX.

Espécie	Casca de Arroz	Fosfogesso	Areia
CH ₂ O	86,70%	-	-
SiO ₂	10,19%	1,33%	83,80%
P ₂ O ₅	0,94%	1,22%	0,26%
K ₂ O	0,74%	-	3,56%
SO ₃	0,40%	51,20%	0,16%
CaO	0,23%	43,10%	-
Al ₂ O ₃	0,12%	0,28%	9,02%

*Porcentagens medidas por FRX abaixo de 0,1% não são apresentadas.

Tabela 4.6 - Composição química da casca de arroz, fosfogesso e areia por análise elementar.

Espécie	Casca de Arroz	Fosfogesso	Areia	
Análise Elementar	C	38,49%	0,19%	71,31%
	H	5,78%	2,08%	3,17%
	N	1,13%	0,08%	0,35%

Para a casca de arroz, foi obtida elevada proporção de sílica em sua composição, investigada por técnica fluorescência de raios X. Uma possível justificativa para isso é a forma de armazenamento deste material, que é depositado em grandes pilhas sobre o solo, onde óxido de silício é encontrado em grande quantidade (BARBOSA FILHO; PRABHU, 2000). Além disso, a casca de arroz apresenta uma porcentagem significativa de carbono, o que pode atenuar micro-ondas incidentes sobre este material (LEE *et al.*, 2013).

Na análise do fosfogesso foram detectados os compostos CaO e SO₃, cuja associação forma o sulfato de cálcio (CaSO₄).

4.1.5 Teor de Umidade

O teor de umidade em base úmida dos carvões vegetais, casca de arroz e fosfogesso, calculado através da Equação 3.1, é apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Teores de umidade em base úmida.

Material	Teor de Umidade (%m/m)	Desvio Padrão (%m/m)
Carvão Vegetal Macaúba	6,30	0,17
Carvão Vegetal Lignina	7,55	1,31
Carvão Vegetal Eucalipto	7,93	1,45
Fosfogesso	16,70	2,42
Casca de Arroz	9,45	1,94

Os carvões vegetais apresentaram teor de umidade acima do que se encontra na literatura para carvões recém produzidos. Isso pode ser explicado pelo fato do carvão ser um produto higroscópico, sendo capaz de absorver umidade de acordo com o tempo e as condições de armazenamento (BIOENERGIA, 2018; JÚNIOR *et al.*, 2016).

O teor de umidade dos carvões vegetais ativados não é apresentado pois, após o processo de ativação, o material foi seco em estufa, armazenado hermeticamente e mantido em dessecador de vidro antes da realização dos ensaios de aquecimento. Assim, seu teor de umidade é desprezível.

Já a casca de arroz apresentou o segundo maior valor para teor de umidade entre os materiais investigados, sendo o valor 9,45% m/m compatível com outros trabalhos em que sua umidade também foi analisada. Mansaray e Ghaly (1997) encontraram teores de umidade entre 8,68 e 10,44% m/m para 5 amostras de casca de arroz de diferentes origens.

Já Salema *et al.* (2017) encontraram o valor de 10,30%/m/m para o teor de umidade durante a caracterização de casca de arroz.

O fosfogesso, que possui comportamento higroscópico (CEBALLOS *et al.*, 2017), também apresentou teor de umidade similar ao encontrado na literatura, sendo o maior teor dentre os materiais analisados neste estudo. No trabalho de Oliveira (2005) foi encontrado o valor de 12,1%/m/m para o teor de umidade de amostras de fosfogesso. Já Taha *et al.* (1995) encontraram valores entre 8 e 18%/m/m.

4.1.6 Morfologia dos carvões antes e após ativação

Na Tabela 4.8 abaixo, são apresentados os valores de área superficial, volume médio de poros e diâmetro de poros dos carvões vegetais, em que S_{BET} , V_p e d_p representam a área superficial específica, o volume médio de poros e o diâmetro médio de poros, respectivamente.

Tabela 4.8 - Caracterização morfológica dos carvões vegetais antes e após ativação.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_p (nm)
Carvão Ativado Eucalipto	568,4	0,030	2,29
Carvão Eucalipto	0,368	0,0048	46,24
Carvão Ativado Macaúba	469,7	0,274	0,035
Carvão Macaúba	0,931	0,0059	25,50
Carvão Ativado Lignina	181,8	0,108	2,37
Carvão Lignina	<<1	0,0012	-

Para o carvão vegetal de lignina não foi possível obter valor para área superficial e diâmetro médio de poros pelo método ASAP utilizando gás nitrogênio, uma vez que a área superficial específica do material é muito menor que 1 m²/g e por isso a adsorção por nitrogênio não se torna mais uma medida confiável.

4.2 Propriedades Dielétricas e Perfis de Temperatura

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores obtidos a partir da medida de propriedades dielétricas à temperatura ambiente, utilizando o método de sonda coaxial:

Tabela 4.9 - Propriedades dielétricas na frequência de 2,45 GHz à temperatura ambiente.

	Constante dielétrica (ϵ')	Fator de perda dielétrica (ϵ'')	Tangente de perda dielétrica ($\tan\delta$)
Carvão Eucalipto	90,62±0,07	59,06±0,05	0,65±0,00
C, Eucalipto Ativado	91,25±0,06	61,17±0,08	0,67±0,00
Carvão Macaúba	41,26±0,87	20,70±0,89	0,51±0,10
C, Macaúba Ativado	60,20±1,38	36,07±1,11	0,60±0,03
Carvão Lignina	24,38±0,29	10,33±1,92	0,41±0,07
C, Lignina Ativado	112,30±1,26	70,92±0,75	0,64±0,01
Casca de Arroz	89,38±0,03	58,56±0,10	0,66±0,00
Fosfogesso	115,35 ± 2,86	9,84 ± 0,81	0,08 ± 0,01
Areia	1,26±0,12	0,08±0,03	0,06±0,02

Segundo a literatura, materiais que possuem tangente de perda abaixo de 0,1 se comportam como transparentes às ondas eletromagnéticas, enquanto materiais com $\tan\delta$ maior que 0,1 são caracterizados como absorvedores de radiação (COLLIER; SKINNER, 2007; PETRI JÚNIOR, 2017). De acordo com Green e Chen (2019), materiais dielétricos possuem tangente de perda abaixo de 1, enquanto valores acima de 1 caracterizam bons condutores elétricos. Isto posto, os materiais analisados apresentam valores de tangente de perda que indicam capacidade de aquecimento dielétrico, com exceção do fosfogesso.

Na análise de propriedades dielétricas para a areia, como esperado, foi obtido $\tan\delta$ abaixo de 0,1, por se tratar de um material transparente às micro-ondas.

No trabalho de Antunes *et al.* (2018) foi encontrado o valor de 1,15 para tangente de perda de carvão vegetal medido em temperatura ambiente e 2,45GHz, sendo que a matéria-prima a partir da qual o carvão foi produzido não foi especificada. Wu *et al.* (2008) obtiveram tangente de perda de 0,29 para carvão vegetal produzido a partir de bambu. Chuayjumnong *et al.* (2020) encontraram o valor médio de 0,29 para a tangente de perda de carvão ativado produzido a partir de casca de coco. Já no estudo de Atwater e Wheeler (2003), foram obtidos valores de tangente de perda de 0,65, 0,28 e 0,36 para carvões ativados do tipo *Calgon APA*, *Sigma C-3014* e de casca de coco, respectivamente.

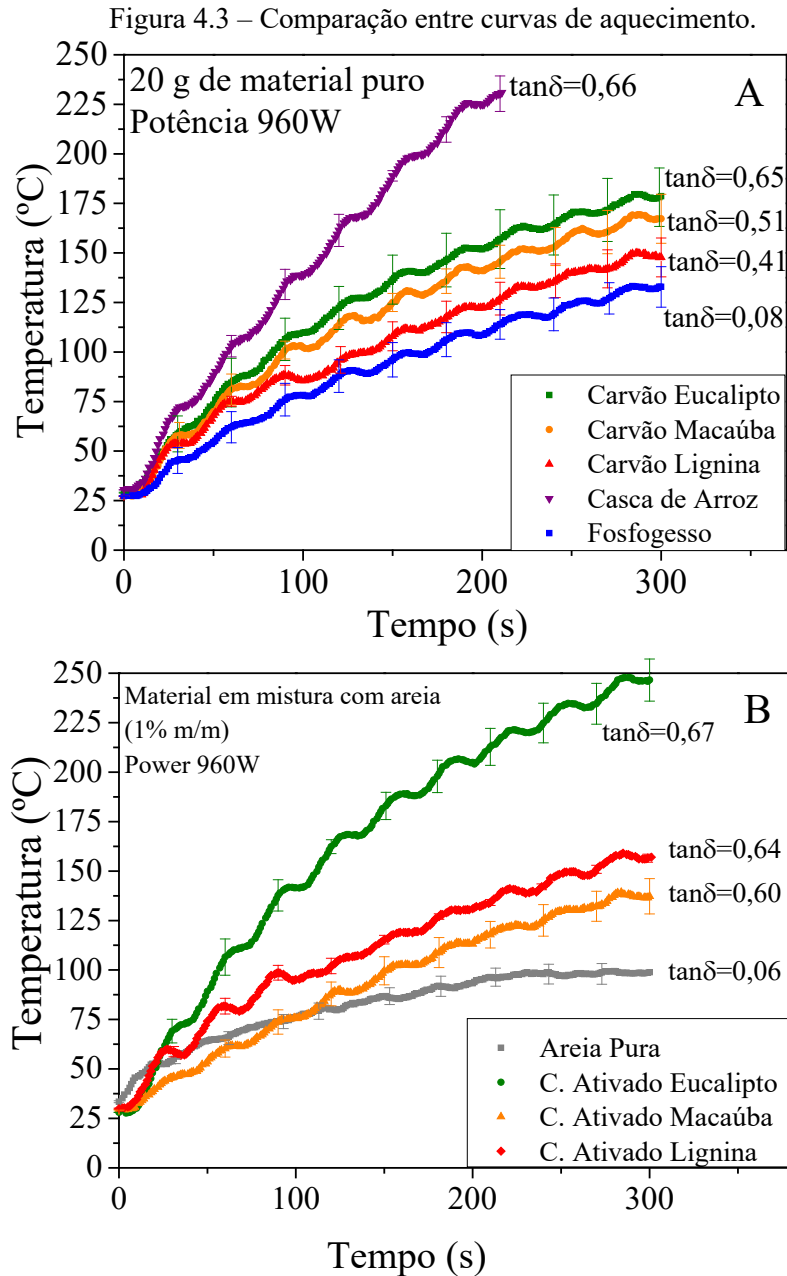
Salema *et al.* (2017), ao medir as propriedades dielétricas da casca de arroz, encontram o valor aproximado de 0,2 para a tangente de perda, na frequência de 2466MHz.

Em geral, as propriedades dielétricas encontradas nos ensaios deste trabalho tiveram valores maiores do que os estudos citados, o que pode ser efeito das diferenças de composição, forma e tamanho de partículas entre os materiais investigados e também entre os métodos de medição. Não foram encontradas referências de propriedades dielétricas para o fosfogesso na literatura.

Pela Tabela 4.9, observa-se que as propriedades dielétricas dos carvões vegetais são maiores após o processo de ativação. Isto pode ser interpretado como consequência do aumento da área superficial e da porosidade dos materiais obtido neste processo, uma vez que estes fatores influenciam diretamente nos mecanismos de absorção de micro-ondas dos materiais (QUAN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2017). O efeito da ativação sobre o potencial de aquecimento dos carvões vegetais é descrito com mais detalhes na seção 4.3.2.

Com o intuito de comparar o perfil de temperatura dos carvões vegetais, da casca de arroz e do fosfogesso e relacioná-lo com as propriedades dielétricas mensuradas, realizou-se o aquecimento dos materiais puros. Os cinco materiais foram submetidos às mesmas condições experimentais, sendo aquecida a massa de 20 g sob a potência de 960 W do forno micro-ondas, conforme apresentado na Figura 4.3.

Para os carvões vegetais na forma ativada, não foi possível obter o perfil de temperatura durante o aquecimento dos materiais puros. Isto porque, mesmo com a redução de massa e potência do forno, o aquecimento do material foi espontâneo e elevadas temperaturas (acima de 200 °C) foram alcançadas em poucos segundos. Assim, com menos de 50 ou até 30 segundos, o sistema de segurança do forno provocava seu desligamento automaticamente. Por esse motivo, as curvas apresentadas para os carvões ativados correspondem ao aquecimento dos materiais em mistura com areia, na concentração mássica de 1% m/m.



O tempo de aquecimento foi limitado a 5 minutos (300 segundos) pois, em aquecimentos de maior duração, o forno micro-ondas foi desligado por seu sistema de segurança devido a superaquecimento do magnetron durante testes com carvões vegetais. O aquecimento da casca de arroz, por sua vez, não alcançou 300 segundos devido à queima do material que se iniciou durante o teste, provocando o aumento da temperatura do vapor no forno e seu desligamento.

Observando a Figura 4.3, nota-se que as curvas obtidas para todos os materiais seguem a mesma tendência de aumento que os valores de tangente de perda. Isso demonstra como as propriedades dielétricas estão diretamente relacionadas ao potencial

de absorção de radiação micro-ondas e, conseqüentemente, à capacidade de aquecimento dos materiais.

O aquecimento e os elevados valores de tangente de perda dielétrica apresentados para os carvões vegetais ativados e não ativados podem ser explicados pelo carbono fortemente presente em sua composição. De acordo com a Tabela 4.3, os carvões vegetais são constituídos majoritariamente por carbono, apresentando em média 70% deste elemento em sua composição química. Sólidos com alto teor de carbono são suscetíveis ao aquecimento por micro-ondas devido à polarização interfacial provocada pelo campo elétrico das ondas eletromagnéticas incidentes (BIZZI *et al.*, 2018; KIM; LEE; LEE, 2014).

A casca de arroz, de acordo com o perfil de temperatura apresentado na Figura 4.3A, foi o material que obteve maior taxa de aquecimento e alcançou maior temperatura final. Além disso, apresentou também elevada tangente de perda (0,66). Tal comportamento pode ser explicado por sua composição química, apresentada na Tabela 4.4, que demonstra uma alta porcentagem de carbono (38,49%, por análise elementar). Em geral, materiais carbonáceos possuem capacidade de absorver radiação (DIAS *et al.*, 2000; MENÉNDEZ *et al.*, 2010; QIN; BROSSEAU, 2012).

Além do carbono, a sílica (SiO_2) na casca de arroz também possui elevada porcentagem mássica. A sílica em si não é um material capaz de absorver radiação, sendo considerada como transparente às ondas eletromagnéticas (LIU *et al.*, 2013). Isso se deve à estrutura simétrica e tetraédrica do dióxido de silício, que provoca cancelamento de dipolos e impossibilitando a polarização de cargas com a incidência de radiação. Porém, no estudo de Green *et al.* (2018) é afirmado que quando átomos heterogêneos como C, N ou Cl são introduzidos em sua estrutura tetraédrica ou simplesmente ligados à superfície das partículas de sílica, há a indução de dipolos que interagem com as micro-ondas. De acordo com a Tabela 4.4, a sílica é o segundo maior teor na composição química da casca de arroz, estando presente em 13,54%. Assim, é interessante observar que provavelmente a maior taxa de aquecimento da casca de arroz observada na Figura 4.3 ocorra por este material sofrer duas diferentes polarizações: a polarização interfacial do carbono e a polarização induzida conseqüente da interação entre o carbono e o dióxido de silício presentes no material. Para confirmar a presença deste fenômeno é necessário pesquisas futuras avaliando como os átomos de carbono interagem com a sílica nas amostras de casca de arroz. Comportamento semelhante foi encontrado no trabalho de Chuayjumnong

et al. (2020) ao estudar o aquecimento por micro-ondas de cinza de óleo de palma, que possui consideráveis teores de carbono e de sílica em sua composição.

Um dos fatores que influenciam o aquecimento por micro-ondas dos materiais é o tamanho das partículas. Segundo Green e Chen (2019), a medida que o tamanho de partícula diminui, a interação com as ondas eletromagnéticas tende a aumentar devido a maior área superficial disponível, o que leva ao aumento de mecanismos de aquecimento dielétrico como a polarização interfacial. De acordo com a análise granulométrica apresentada na Tabela 4.2, os carvões vegetais de eucalipto e endocarpo de macaúba possuem diâmetro médio de Sauter próximos e menores que o carvão vegetal de lignina. Observando-se a Figura 4.3A, é possível afirmar que há efeito da granulometria sobre o aquecimento e também sobre os valores de tangente de perda dielétrica, uma vez que os carvões vegetais de menor tamanho de partícula são os que apresentam maior valor de propriedade dielétrica e maior temperatura final.

O fosfogesso (sulfato de cálcio hidratado), apesar de possuir o menor diâmetro de Sauter segundo a Tabela 4.2, apresentou menor taxa de aquecimento e menor valor de tangente de perda dentre todos os materiais investigados. Observando sua composição química obtida pela técnica de fluorescência de raios X, disposta na Tabela 4.4, nota-se que os compostos predominantes são óxido sulfúrico e de cálcio, que formam o sulfato de cálcio. Segundo Petri *et al.* (2017), a presença de óxido cálcio reduz a capacidade de absorção de micro-ondas. Assim, o resultado obtido no aquecimento do fosfogesso pode indicar que sua composição química não propicia boa absorção de micro-ondas na frequência de 2,45GHz. O fosfogesso, porém, apresenta elevado teor de umidade de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.5, tendo a concentração mássica de água igual a 16,7%. Assim, é possível afirmar que as moléculas de água presentes em sua estrutura sejam as responsáveis por seu aquecimento, uma vez que a água é um bom absorvedor de radiação (MENÉNDEZ *et al.*, 2010).

Lambert *et al.* (2018), ao estudar o uso de micro-ondas na lixiviação de fosfogesso para extração de metais de terras raras, observou o processo de desidratação do fosfogesso ao aquecer o material por diferentes períodos e em variadas potências, analisando a mudança de sua estrutura através de difração de raios X. Os autores notaram a transição do sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de cálcio (Ca_2SO_4) durante o processo de aquecimento, indicando a rápida absorção e conseqüente vaporização das moléculas de água. Isto

propicia a possível justificativa de que os óxidos de compõem o fosfogesso não possuem capacidade de absorção de radiação, mas somente a água presente em sua estrutura.

4.3 Planejamento Fatorial 3^k

Os Planejamentos Fatoriais realizados tiveram como variáveis independentes a potência do forno micro-ondas (X_p) e a concentração mássica de material absorvedor na mistura (X_C). A variável dependente analisada foi a taxa de aquecimento, em °C/minuto (Y).

4.3.1 Planejamento Fatorial com Casca de Arroz, Fosfogesso e Carvões Vegetais

No planejamento fatorial realizado com casca de arroz, fosfogesso e carvões vegetais não ativados foram adotadas as concentrações mássicas de 1, 3 e 5% m/m. Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.10 - Dados obtidos no Planejamento Fatorial com concentrações 1, 3 e 5%.

Ensaio	Potência (W)	Concentração Mássica (%m/m)	Taxa de Aquecimento (°C/min)				
			Casca de Arroz	Fosfogesso	Carvão Eucalipto	Carvão Macaúba	Carvão Lignina
1	640 (-1)	1 (-1)	12,29	9,21	9,88	8,88	8,70
2	640 (-1)	3 (0)	12,71	10,69	10,26	9,57	9,78
3	640 (-1)	5 (+1)	12,62	11,63	11,10	11,53	10,53
4	960 (0)	1 (-1)	14,97	13,08	12,16	11,63	10,31
5	960 (0)	3 (0)	15,75	13,03	12,30	13,71	11,27
6	960 (0)	5 (+1)	16,57	13,31	13,06	14,43	12,30
7	1280 (+1)	1 (-1)	17,43	13,54	13,93	14,62	12,72
8	1280 (+1)	3 (0)	18,10	13,09	13,31	15,50	13,41
9	1280 (+1)	5 (+1)	22,78	13,92	14,56	15,77	14,98
10	960 (0)	3 (0)	16,25	12,74	12,96	13,20	10,93
11	960 (0)	3 (0)	16,43	13,36	12,83	13,54	11,49

De acordo com os dados da Tabela 4.10, o maior valor de taxa de aquecimento foi alcançado com uso da casca de arroz no ensaio 9, nos níveis máximos de concentração mássica e de potência (5% m/m e 1280W). Além disso, nota-se que para todos os ensaios, este foi o material que apresentou maiores taxas de aquecimento quando submetido às mesmas condições experimentais que o fosfogesso e os carvões. Esta maior capacidade

de aquecimento pode ser relacionada à possibilidade deste material possuir duas fontes de polarização, provocando maior absorção das micro-ondas. Além disso, segundo os dados da Tabela 4.7, o teor de umidade da casca de arroz (9,54% em base úmida) pode ter influência sobre sua capacidade de absorção.

As equações a seguir representam os modelos reduzidos obtidos por regressão múltipla para a resposta de cada material analisado no planejamento fatorial. O nível de significância adotado foi 5%. As variáveis independentes concentração mássica e potência são representadas por X_C e X_P , respectivamente. Y_{CA} , Y_{FF} , Y_E , Y_M e Y_L correspondem às taxas de aquecimento da casca de arroz, fosfogesso, carvão vegetal de madeira *Eucalyptus urograndis*, carvão vegetal de endocarpo de macaúba e carvão vegetal de lignina.

$$Y_{CA} = 15,9920 + 3,4479X_P + 1,2142X_C + 1,2554X_{PC} \quad (4.2)$$

$$Y_{FF} = 13,1030 + 1,5038X_P - 1,0875X_P^2 \quad (4.3)$$

$$Y_E = 12,3949 + 1,7586X_P + 0,4617X_C \quad (4.4)$$

$$Y_M = 12,9424 + 2,6507X_P + 1,0999X_C \quad (4.5)$$

$$Y_L = 11,2600 + 2,0167X_P + 1,0133X_C + 0,4267X_P^2 \quad (4.6)$$

Na Tabela 4.11 são apresentados os coeficientes de determinação das regressões:

Tabela 4.11 - Coeficientes de determinação.

Material	Casca de Arroz	Fosfogesso	Carvão Eucalipto	Carvão Macaúba	Carvão Lignina
R ²	0,9594	0,8250	0,92487	0,9479	0,9885

Os gráficos de distribuição de resíduos para os 5 modelos de regressão são apresentados no Apêndice B.

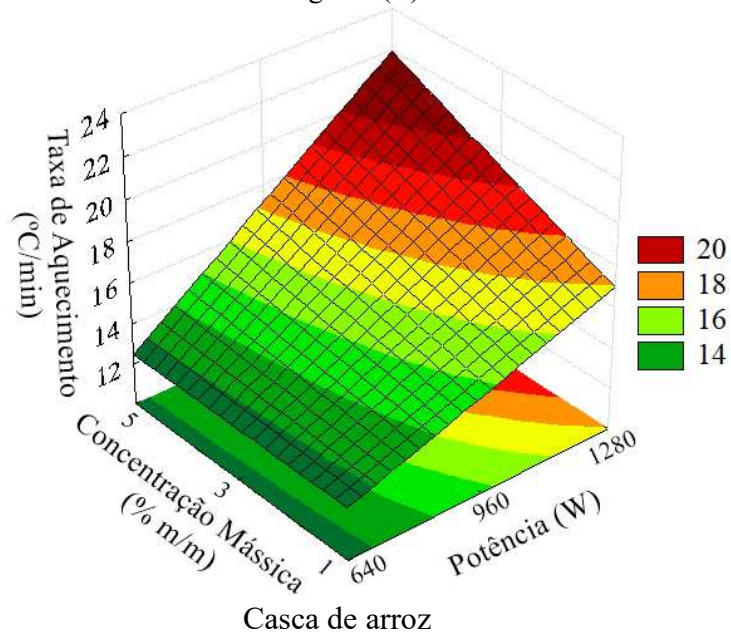
De acordo com as correlações apresentadas, a potência aplicada no forno micro-ondas exerceu influência significativa e positiva nos ensaios de aquecimento de todos os materiais analisados, apresentando efeito linear. A concentração mássica também

apresentou efeito linear e significativo sobre a taxa de aquecimento, exceto para o fosfogesso.

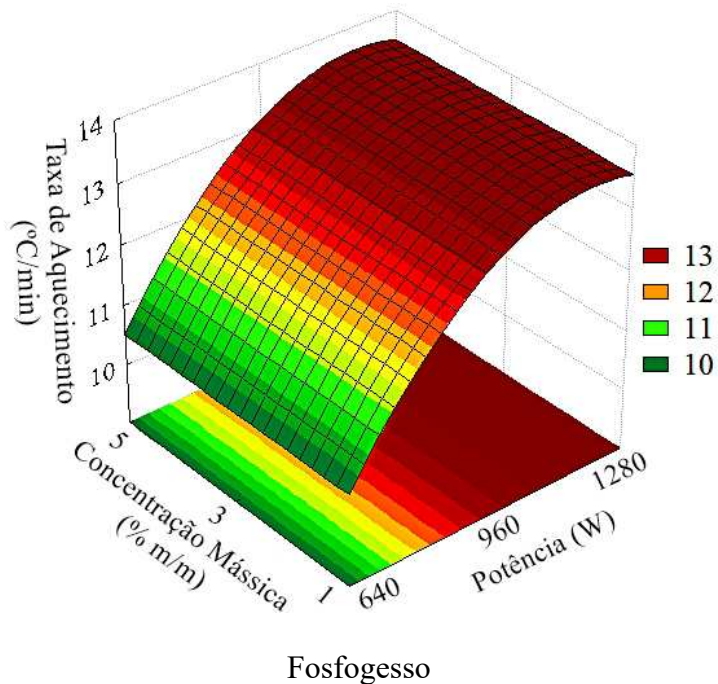
As superfícies de resposta obtidas a partir dos modelos reduzidos para a casca de arroz e o fosfogesso são encontradas na Figura 4.4. Nos gráficos foram plotados o comportamento da variável resposta (taxa de aquecimento) *versus* as variáveis independentes potência e concentração mássica do material de interesse.

Figura 4.4 - Superfícies de resposta em relação à taxa de aquecimento para casca de arroz (A) e fosfogesso (B).

A



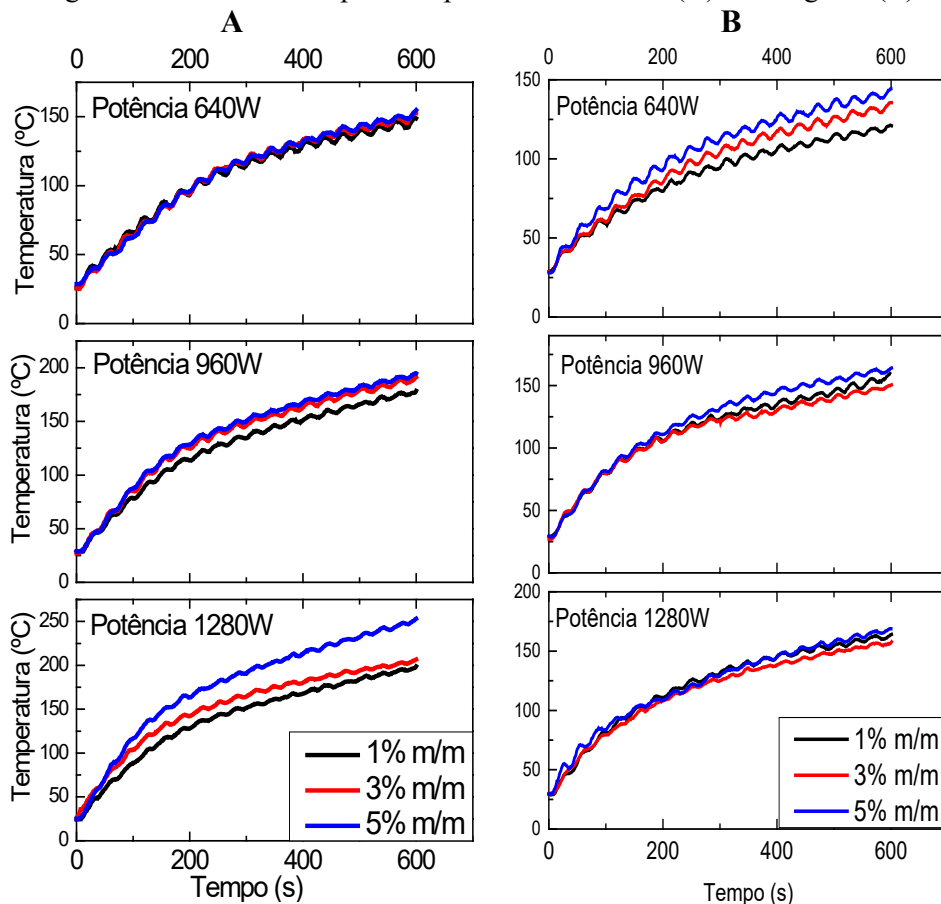
B



Para a casca de arroz nota-se, através da Equação 4.2 e da Figura 4.4A, que a influência linear da potência foi mais expressiva que a influência da concentração. Além disso, a Equação 4.2 indica que a interação entre os dois fatores também teve efeito positivo sobre a taxa de aquecimento. O comportamento da casca de arroz sob aquecimento pode ser observado através dos perfis de temperatura apresentados na Figura 4.5A abaixo. Houve sobreposição das curvas para a menor potência (640W) e também para a potência intermediária (960W) com as concentrações 3 e 5% m/m. Na potência de 1280W, o aumento da taxa de aquecimento com a variação da concentração é mais expressivo.

Para o fosfogesso, de acordo com a Equação 4.3, a concentração mássica não exerceu efeito significativo, sendo que os valores de taxa de aquecimento apresentaram maior aumento com a variação da concentração mássica para o menor nível de potência. Além disso, houve efeito quadrático e negativo da potência, o que se observa pela superfície de resposta na Figura 4.4B. Os perfis de temperatura deste material são apresentados na Figura 4.5B.

Figura 4.5 - Perfis de temperatura para casca de arroz (A) e fosfogesso (B).



Huang *et al.* (2016), ao estudarem o uso de micro-ondas para pirólise de diferentes biomassas, observaram perfil de temperatura semelhante ao da Figura 4.5A durante o processamento térmico de casca de arroz a 200, 300 e 500 W, tendo o aumento da potência micro-ondas provocado aumento na taxa de aquecimento.

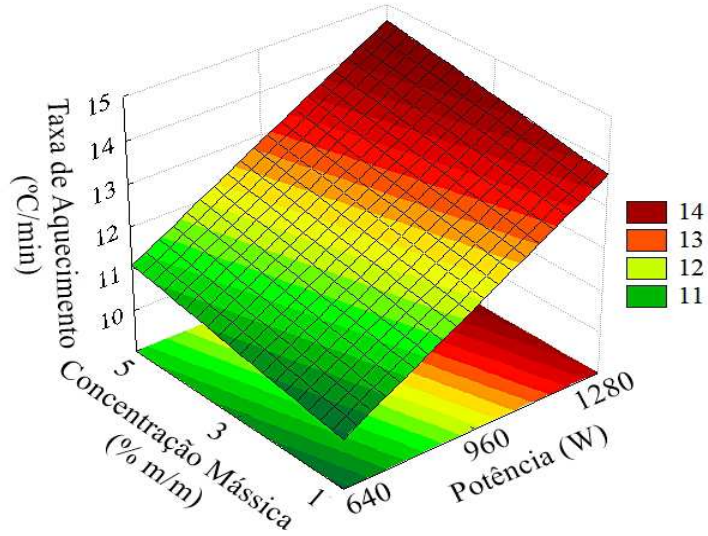
Outros testes foram realizados com a casca de arroz e o fosfogesso aplicando uma faixa de valores mais ampla para concentração mássica (2 a 10% m/m), sendo os resultados apresentados no Apêndice C. Para a casca de arroz, foram obtidas curvas onde a variação de concentração levou ao alcance de maiores temperaturas de forma mais destacada. Assim, o comportamento apresentado na Figura 4.5A pode indicar que, apesar da casca de arroz se apresentar como um bom material absorvedor, com elevada tangente de perda dielétrica e composição química propícia para diferentes formas de polarização, os valores de concentração aplicados neste planejamento (1, 3 e 5% m/m) não são suficientes para provocar grandes variações na taxa de aquecimento em baixas potências. Porém, valores maiores de concentração podem exercer efeito sobre a taxa de aquecimento de forma mais significativa. Para fins de comparação, os perfis de temperatura em ambas as faixas de concentração avaliadas são apresentados na Figura C.1, no Apêndice C.

Para o fosfogesso, porém, não houve mudança na tendência da taxa de aquecimento em relação à variação da concentração quando aplicado 2, 6 e 10% m/m. Os perfis de temperatura em ambas as faixas de concentração avaliadas para este material também são apresentados no Apêndice C (Figura C.2). Este comportamento pode ser justificado pela baixa tangente de perda dielétrica do material e por sua composição química escassa em compostos dielétricos, reduzindo o potencial de absorção de micro-ondas do fosfogesso.

Na Figura 4.6 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas a partir dos modelos reduzidos para os carvões vegetais não ativados:

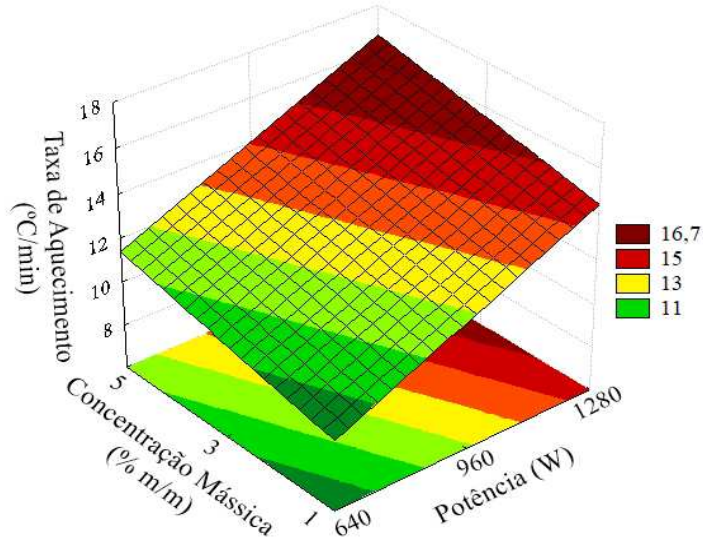
Figura 4.6 - Superfícies de resposta em relação à taxa de aquecimento para os carvões vegetais de madeira eucalipto (A), endocarpo de macaúba (B) e lignina (C).

A



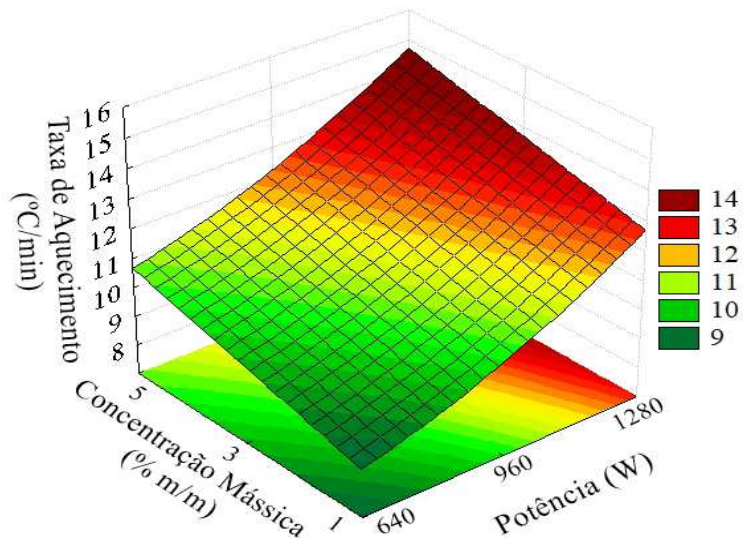
Carvão vegetal de eucalipto

B



Carvão vegetal do endocarpo de macaúba

C

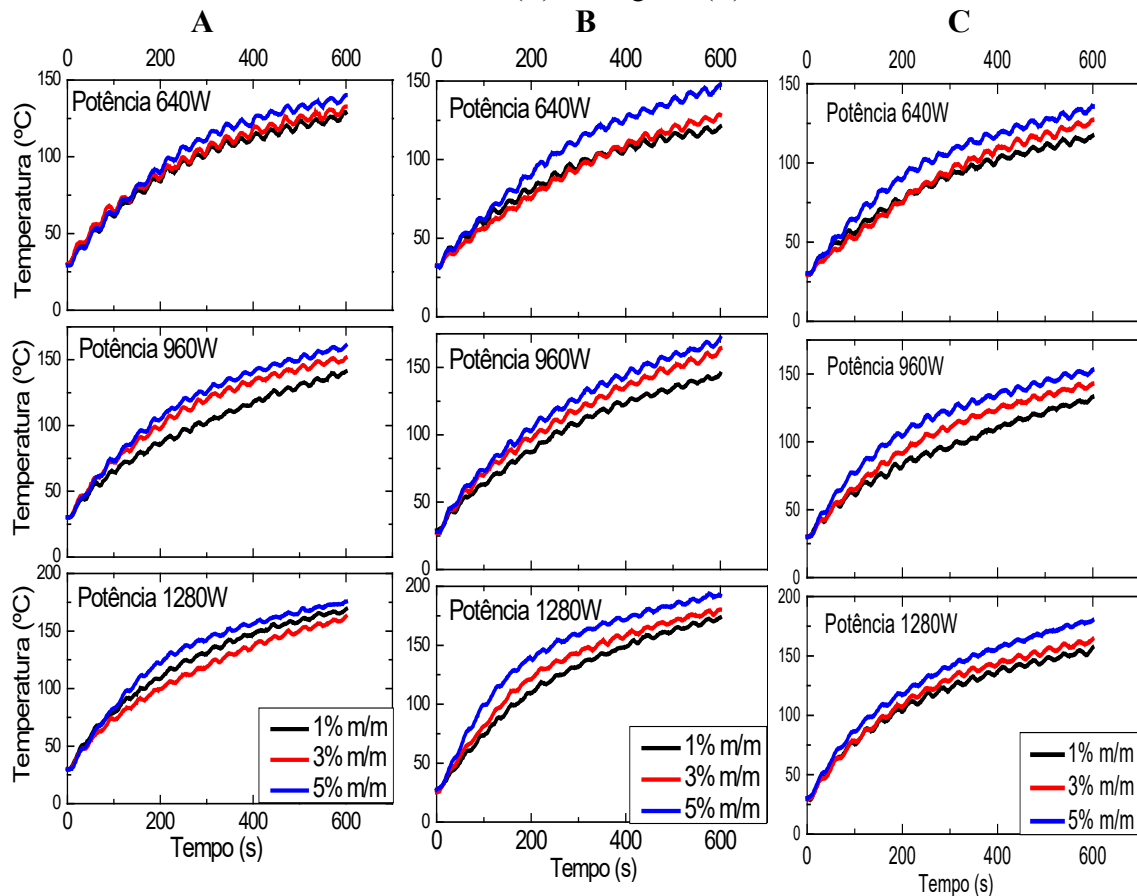


Carvão vegetal de lignina

Observando as superfícies de resposta da Figura 4.6, juntamente com as correlações apresentadas nas Equações 4.4 a 4.6, nota-se que a potência e a concentração apresentaram efeito linear significativo, sendo a influência da potência mais expressiva do que a da concentração. Isso pode ser justificado pelo fato de os valores de concentração analisados neste planejamento serem próximos entre si. Para o carvão vegetal de lignina também houve efeito quadrático e positivo da potência, porém com coeficiente consideravelmente menor do que efeito linear desta variável, de acordo com a Equação 4.6.

Os perfis de temperatura obtidos nos ensaios experimentais com carvões vegetais são apresentados na Figura 4.7:

Figura 4.7 – Perfis de temperatura para carvão vegetal de madeira eucalipto (A), endocarpo de macaúba (B) e de lignina (C).



Observando a Figura 4.7, nota-se que o aumento da concentração mássica de material levou ao alcance de maiores temperaturas finais para os três carvões vegetais. Para o menor nível de potência (640 W), houve determinada sobreposição das curvas

referentes às concentrações de 1 e 3% m/m, em todos os carvões. É possível que, em baixas potências da radiação incidente, não ocorra mudança no perfil de aquecimento dos materiais com a variação da concentração mássica de 1 a 3% por serem valores baixos e próximos entre si. A partir da concentração 5% m/m, o aumento da taxa de aquecimento torna-se mais pronunciado.

Em geral, os três carvões vegetais apresentaram comportamento semelhante quando aquecidos em mistura com areia, o que pode ser justificado pela composição química semelhantes que os três materiais possuem e que pode ser observada pela Tabela 4.3.

4.3.2 Planejamento Fatorial com Carvões Vegetais Ativados

No planejamento fatorial realizado com carvões vegetais ativados foram adotadas as concentrações mássicas de 0,2; 0,6 e 1% m/m. Como exposto no Capítulo 3, os valores de concentração foram reduzidos em relação ao primeiro planejamento de experimentos apresentado para garantir segurança e funcionamento do forno durante os ensaios, uma vez que o carvão ativado demonstra rápido aquecimento com a incidência das micro-ondas. Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.12 - Dados obtidos no Planejamento Fatorial com carvões ativados.

Ensaio	Potência (W)	Concentração Mássica (%m/m)	Taxa de Aquecimento (°C/min)		
			Carvão Ativado Eucalipto	Carvão Ativado Macaúba	Carvão Ativado Lignina
1	640 (-1)	0,2 (-1)	9,86	10,05	9,63
2	640 (-1)	0,6 (0)	14,57	9,66	9,92
3	640 (-1)	1,0 (+1)	23,17	10,99	13,57
4	960 (0)	0,2 (-1)	14,26	11,92	11,48
5	960 (0)	0,6 (0)	20,13	12,98	14,77
6	960 (0)	1,0 (+1)	29,74	15,47	17,69
7	1280 (+1)	0,2 (-1)	14,78	13,04	14,10
8	1280 (+1)	0,6 (0)	21,25	15,76	15,45
9	1280 (+1)	1,0 (+1)	35,12	17,45	21,38
10	960 (0)	0,6 (0)	19,83	13,03	14,21
11	960 (0)	0,6 (0)	19,89	13,05	14,31

De acordo com os dados da Tabela 4.12, o maior valor de taxa de aquecimento foi alcançado com uso do carvão ativado de madeira eucalipto no ensaio 9, nos níveis máximos de concentração mássica e de potência (5% m/m e 1280W). Para este carvão, a taxa de aquecimento variou entre 9,86 e 35,12 °C/min dentre os ensaios realizados. Já para o carvão ativado de endocarpo de macaúba e lignina, a variável resposta variou de 10,05 a 17,45 e de 9,63 a 21,38 °C/min, respectivamente.

As Equações 4.7 a 4.9 representam os modelos reduzidos obtidos por regressão múltipla para a resposta dos carvões vegetais ativados, com nível de significância 5%. As taxas de aquecimento dos carvões vegetais ativados de madeira *Eucalyptus urograndis*, carvão vegetal de endocarpo de macaúba e carvão vegetal de lignina são representadas por X_{EA} , X_{MA} e Y_{LA} respectivamente.

$$Y_{EA} = 19,1373 + 3,9255X_p + 8,18743X_C + 2,0164X_C^2 \quad (4.7)$$

$$Y_{MA} = 13,0384 + 2,5920X_p + 1,4837X_C \quad (4.8)$$

$$Y_{LA} = 14,2296 + 2,9669X_p + 2,9055X_C \quad (4.9)$$

Na Tabela 4.13 são apresentados os coeficientes de determinação das regressões:

Tabela 4.13 - Coeficientes de determinação para planejamento com carvões ativados.

Material	Carvão Ativado Eucalipto	Carvão Ativado Macaúba	Carvão Ativado Lignina
R ²	0,9598	0,8918	0,8986

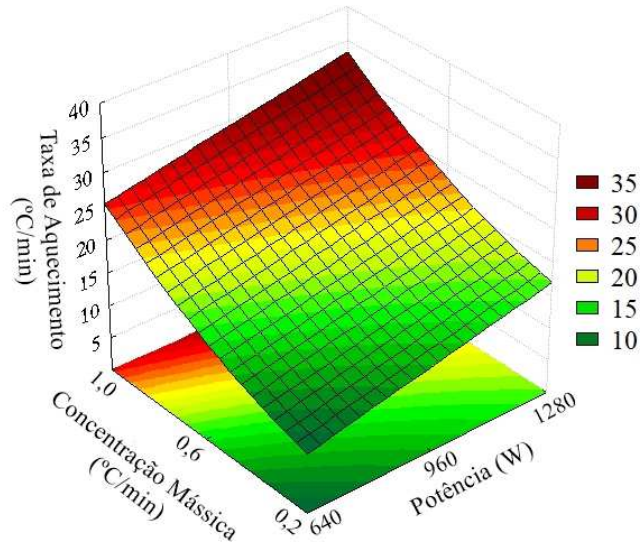
Os gráficos de distribuição de resíduos para os 5 modelos de regressão são apresentados no Apêndice B.

As superfícies de resposta obtidas a partir dos modelos reduzidos para os carvões ativados são encontradas na Figura 4.8.

Através dos modelos reduzidos obtidos pela regressão múltipla e das superfícies de resposta observa-se que houve efeito significativo e positivo dos dois fatores analisados sobre a taxa de aquecimento dos materiais.

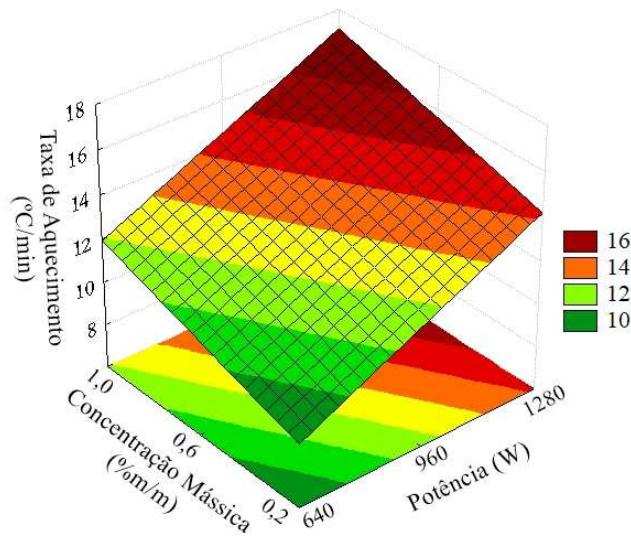
Figura 4.8 - Superfícies de resposta em relação à taxa de aquecimento para os carvões ativados.

A



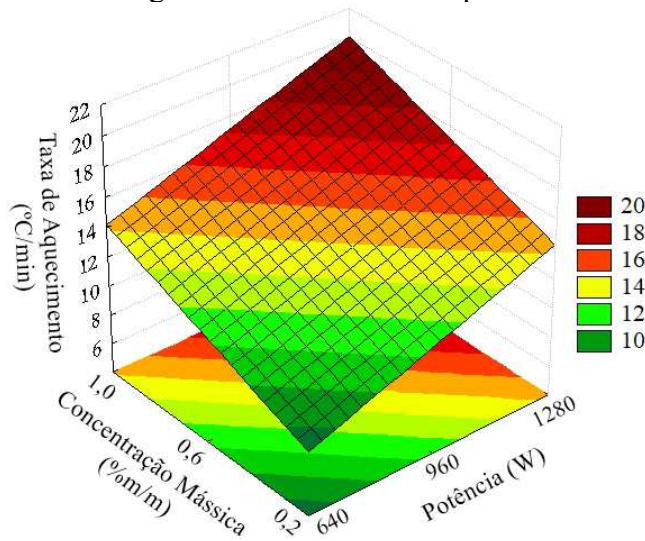
Carvão vegetal ativado de eucalipto

B



Carvão vegetal ativado do endocarpo de macaúba

C



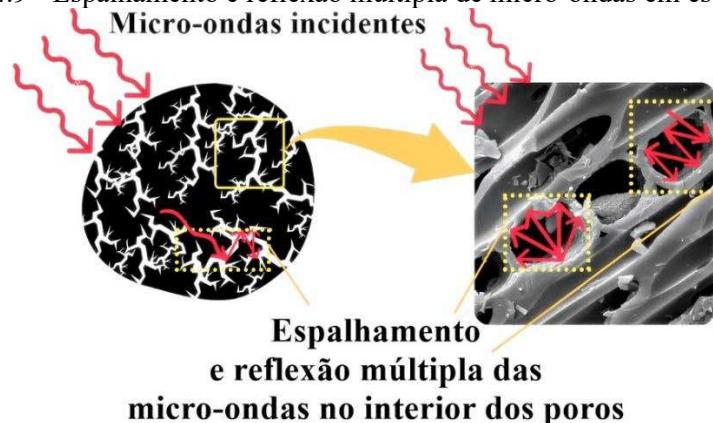
Carvão vegetal ativado de lignina

Para o carvão ativado de madeira eucalipto, a concentração exerceu efeito mais significativo, apresentando alto coeficiente de correlação segundo a Equação 4.7. Este foi o material com maiores taxas de aquecimento em todos os ensaios realizados.

Uma justificativa para tal comportamento é a diferença na área superficial dos materiais. Observando os dados da Tabela 4.8, nota-se que o carvão ativado de madeira eucalipto apresenta a maior área superficial e possui o segundo maior valor de d_p .

Segundo a literatura, a presença de poros e elevada área superficial contribuem diretamente para a absorção de micro-ondas. Isto é explicado pelo espalhamento e pelas múltiplas reflexões das micro-ondas que ocorrem nos espaços vazios no interior dos poros, que aumentam o caminho de propagação das ondas eletromagnéticas. Assim, é provocada maior atenuação das ondas incidentes e aumento da razão absorção/reflexão das micro-ondas (CHENG *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2017). Ilustra-se na Figura 4.9 como isso ocorre.

Figura 4.9 - Espalhamento e reflexão múltipla de micro-ondas em estrutura porosa.



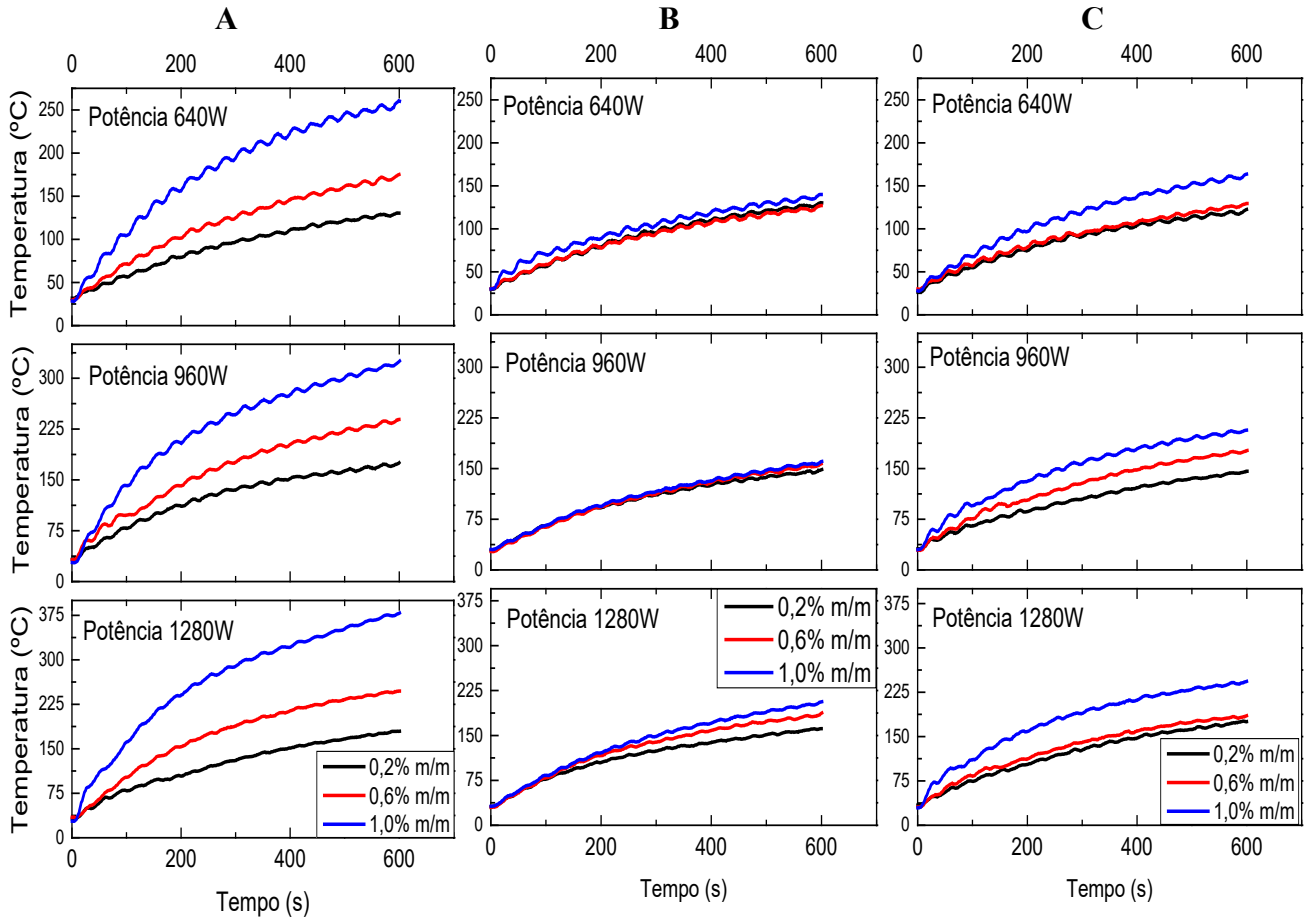
Fonte: Adaptado do trabalho de Xu *et al.* (2017).

Outra justificativa para a influência da área superficial sobre a absorção de micro-ondas é o aumento da polarização interfacial. Este mecanismo, representado na Figura 2.5, é um dos principais tipos de polarização que levam ao aquecimento dielétrico de materiais e ocorre onde há acúmulo ou diferença na distribuição de cargas nos limites entre duas fases ou entre diferentes materiais. Assim, nos limites de contato entre a estrutura do carvão e o ar no interior dos poros ocorre maior polarização interfacial com a incidência da radiação (QUAN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2015).

Considerando os fenômenos encontrados na literatura e citados, as maiores taxas de aquecimento encontradas para o carvão ativado de madeira eucalipto encontradas nos ensaios experimentais podem ser relacionadas a sua maior área superficial e a seu elevado diâmetro de poros em comparação com os outros materiais estudados.

Os perfis de temperatura obtidos nos ensaios experimentais com carvões vegetais ativado são apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10 Perfis de temperatura dos carvões ativados de madeira eucalipto (A), endocarpo de macaúba (B) e de lignina (C).



Nas Figuras 4.10A e C ressalta-se o efeito significativo da concentração mássica e da potência do forno sobre o aquecimento nos ensaios com carvão ativado de madeira eucalipto e lignina. Para o carvão ativado de macaúba, demonstra-se Figura 4.10B que houve maior influência da concentração mássica a partir da potência de 1280W.

Em comparação com os demais materiais, as menores taxas de aquecimento apresentadas na Tabela 4.12 e igualmente observadas na Figura 4.10B para o carvão ativado de endocarpo de macaúba podem ser consequência de seu baixo diâmetro médio de poros, disposto na Tabela 4.8. Além disso, é possível que, para potências menores, como 640 e 960W (níveis -1 e 0 no planejamento fatorial 3^2), sejam necessários maiores valores de concentração mássica para que o efeito desta variável sobre a taxa de aquecimento seja mais significativo.

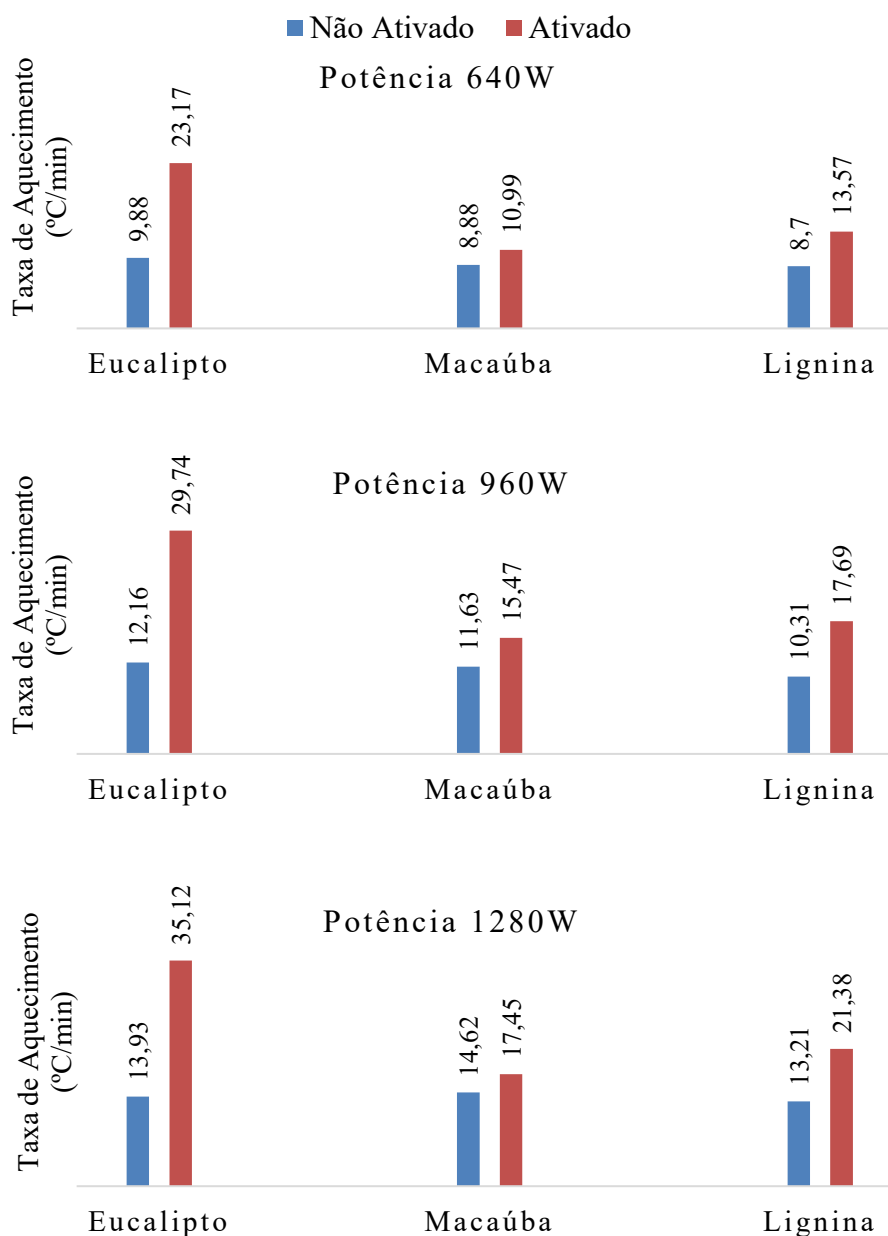
No trabalho de Liu e Yu (2006), no qual se investigou a aplicação de radiação micro-ondas na remediação de solos contaminados com uso de carvão vegetal ativado como material absorvedor, foram obtidas curvas similares às da Figura 4.10. Os autores realizaram testes com potências 300, 500 e 700W, e concentração do carvão entre 0; 2,5 e 5% m/m na mistura com o solo, sendo que o aumento da taxa de aquecimento foi diretamente proporcional à variação da potência e da concentração mássica. Jing *et al.* (2020) também apresentam curvas semelhantes às da Figura 4.10 em seu estudo, em que o craqueamento catalítico de polipropileno por micro-ondas foi investigado, com uso de carvão ativado como absorvedor/catalisador. Os autores realizaram testes de aquecimento com o carvão ativado puro, obtendo diferentes perfis de temperatura à medida que se variava a potência da radiação entre 144 e 360W.

4.3.3 Comparação entre Carvões Vegetais não Ativados e Ativados

Para análise do efeito da ativação dos carvões vegetais sobre sua taxa de aquecimento, os resultados obtidos aplicando 1% m/m como concentração mássica do material em mistura com areia são apresentados na Figura 4.11. Os resultados são apresentados em gráficos de coluna e separados segundo os três níveis de potência aplicados (640, 960 e 1280W).

Pela caracterização morfológica apresentada na Tabela 4.8, nota-se que os três carvões vegetais sofreram aumento significativo de sua área superficial após o processo de ativação química. O diâmetro médio de poros reduziu para os três materiais, pois o processo de ativação leva à formação de maior número de microporos na estrutura do carvão (com diâmetro de 0 a 2 nm), que são menores que os mesoporos presentes inicialmente no material (com diâmetro de 2 a 50 nm). Assim, ocorre a diminuição do valor médio para o diâmetro.

Figura 4.11 - Comparação entre ensaios realizados com carvões vegetais ativados e não ativados.



As maiores áreas superficiais geradas pela ativação levaram também ao aumento da tangente de perda dielétrica dos três materiais, indicando melhora na capacidade de absorção das micro-ondas por perda dielétrica. Além da variação de área superficial, os carvões ativados diferem da forma não ativada em seu teor umidade, na presença de óxido de zinco e cloro e na distribuição granulométrica (uma vez que, pela análise de estrutura superficial por MEV, nota-se redução de finos nos carvões ativados). Porém, apesar da umidade influenciar nas propriedades dielétricas (MENÉNDEZ et al., 2010) e de partículas menores aumentarem a capacidade de absorção de micro-ondas (GREEN; CHEN, 2019), o efeito do aumento da área específica foi mais intenso.

Pela caracterização morfológica (Tabela 4.8), observa-se que o carvão de madeira eucalipto foi o que mais sofreu efeito da ativação sobre seu potencial de aquecimento, seguido do carvão de lignina. O carvão vegetal de madeira eucalipto também foi o material com maior aumento da área superficial após ativação química, passando de 0,368 para 568,4 m²/g. Isto pode justificar o expressivo aumento de sua taxa de aquecimento (apresentado na Figura 4.11) quando aplicado na forma ativada, uma vez que, segundo Quan *et al.* (2017) e Xu *et al.* (2017), a maior área superficial provoca maior polarização interfacial e maior aquecimento dielétrico do material.

Observando a Figura 4.11 nota-se que carvão vegetal de endocarpo de macaúba foi o que apresentou menos influência do processo de ativação sobre sua taxa de aquecimento, pois os valores desta variável resposta não sofreram grande aumento em relação aos ensaios antes da ativação. Uma possível explicação seria o baixo diâmetro médio de poros apresentado na Tabela 4.8 para este material na forma ativada. Apesar do aumento de sua área superficial específica de 0,931 para 469,7 m²/g, o diâmetro médio de poros reduziu de 25,5 para 0,035 nm. Com poros mais estreitos, há menor espalhamento e reflexão múltipla das micro-ondas que incidem sobre o material, fazendo com que seu potencial de absorção da radiação não aumente tanto em relação à sua forma não ativada.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas do estudo até realizado a respeito da capacidade de absorção de micro-ondas dos carvões vegetais não ativados e ativados de madeira *Eucalyptus urograndis*, endocarpo do fruto de palmácea macaúba e lignina, bem como da casca de arroz e do fosfogesso. Além disso, são também apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Considerando a metodologia empregada e os resultados experimentais obtidos neste estudo, apresentam-se na sequência as principais conclusões.

- Os carvões vegetais de madeira *Eucalyptus urograndis*, de endocarpo de fruto de macaúba e de lignina ativados e não ativados, além da casca de arroz, são materiais capazes de absorver micro-ondas.
- As tangentes de perda obtidas para os carvões ativados e não ativados e para a casca de arroz são maiores que 0,1, o que indica potencial de absorção de radiação a 2,45GHz.
- Os carvões vegetais apresentaram os valores de tangente elevados, o que pode ser relacionado ao alto teor de carbono em sua composição e indica alta capacidade de absorção de micro-ondas.
- A casca de arroz também apresenta tangente de perda elevada e foi um dos materiais com maior taxa de aquecimento, tanto nos testes realizados com mistura com areia com concentrações 1, 3 e 5% m/m quanto quando foi aquecida no estado puro. Isso se deve ao fato de o material possuir duas fontes de polarização devido ao seu alto teor de carbono e de sílica, o que intensifica sua capacidade de absorção de micro-ondas.
- O fosfogesso apresentou o menor valor de tangente de perda (0,2), o que o torna pouco atrativo como material absorvedor. A ineficiência na absorção de micro-ondas deste resíduo industrial pode estar relacionada ao

fato de somente a umidade presente em sua estrutura ser capaz de gerar o aquecimento.

- Para os carvões vegetais não ativados e para a casca de arroz há influência da concentração mássica na mistura com areia sobre a taxa de aquecimento quando a faixa de concentração de 1 a 5% m/m é empregada. Porém, quando valores de concentração maiores são aplicados para a casca de arroz, o efeito desta variável é mais expressivo.
- Para os ensaios realizados com fosfogesso, não houve influência de sua concentração mássica sobre a taxa de aquecimento de acordo com os resultados do planejamento fatorial, o que pode estar ligado à sua incapacidade de absorver radiação micro-ondas.
- O processo de ativação química aumenta a capacidade de absorção de micro-ondas dos carvões vegetais por gerarem maior área superficial e porosidade dos materiais, sendo estes fatores que promovem maior aquecimento dielétrico por polarização interfacial.
- O processo de ativação química provoca aumento das propriedades dielétricas dos carvões vegetais, que apresentam maiores tangentes de perda quando ativados.
- Para os carvões vegetais ativados, há influência significativa da concentração mássica na mistura com areia sobre a taxa de aquecimento quando a faixa de concentração de 0,2 a 1% m/m é empregada. Além disso, mesmo sendo aplicados em concentrações menores que a utilizada antes de sua ativação, os carvões ativados alcançaram maiores taxas de aquecimento.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas na sequência:

- avaliar a aplicação de carvões ativados e casca de arroz como materiais absorvedores em processos de secagem por micro-ondas;
- avaliar como variações na granulometria dos materiais afeta a capacidade de absorção de micro-ondas;

- investigar o efeito da presença de óxido de zinco e cloro na capacidade de absorção de micro-ondas de carvões ativados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏSSA, B. *et al.* Electromagnetic energy absorption potential and microwave heating capacity of SiC thin films in the 1-16 GHz frequency range. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 258, n. 14, p. 5482–5485, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.047>

ANTUNES, E *et al.* Microwave pyrolysis of sewage biosolids: Dielectric properties, microwave susceptor role and its impact on biochar properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 129, p. 93–100, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.023>

ARAÚJO, A. C. C. **Composição química monomérica da lignina da madeira de Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal**. 85 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

ARROZ, Associação Brasileira da Indústria do. **Sobre o Brasil**. [S. l.], 2020. Disponível em: <http://brazilianrice.com.br/br/sobre-o-brasil/>. Acesso em: 4 maio 2020.

ATWATER, James E.; WHEELER, Richard R. Complex permittivities and dielectric relaxation of granular activated carbons at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. **Carbon**, [s. l.], v. 41, n. 9, p. 1801–1807, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00150-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00150-7)

BARBOSA FILHO, Morel Pereira; PRABHU, Anne Sitarama. Silício para quem preisa. **Revista Cultivar**, Pelotas, p. 12–13, 2000. Disponível em: <https://www.grupocultivar.com.br/acervo/332>.

BIOENERGIA, Aperam. **Umidade do carvão: garantia de qualidade**, 2018. Disponível em: <https://aperambioenergia.com.br/qualidade-em-acao-umidade-no-carvao/>. Acesso em: 5 jul. 2020.

BIZZI, Cezar A. *et al.* Maxwell-Wagner Effect Applied to Microwave-Induced Self-Ignition: A Novel Approach for Carbon-Based Materials. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 7, p. 4363–4369, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03731>

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L.E.G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. *In*: BRITO, J. O.; BARRICHELO, L.E.G. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Departamento de Silvicultura da E.S.A.L.Q. USP**, Piracicaba: IPEF - Série Técnica, 1981. v. 2, n. 5, p. 1–25.

CAJAZEIRAS, A. P.; CASTILHOS JR., A. B. Reutilização do fosfogesso na construção civil: aspectos ambientais. *In*: **XXVI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. Fortaleza: [s. n.], 2010.

CAO, Mao Sheng *et al.* The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short

carbon fiber/silica composites. **Carbon**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 788–796, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.028>

CAO, Wen Qiang *et al.* Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 38, p. 10017–10022, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C5TC02185E>

CEBALLOS, Melisa Rodas *et al.* 226Ra dynamic lixiviation from phosphogypsum samples by an automatic flow-through system with integrated renewable solid-phase extraction. **Talanta**, [s. l.], v. 167, p. 398–403, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.036>

CHANG, W.F.; MANTELL, M.I. **Engineering properties and construction applications of phosphogypsum**. [S. l.]: Florida Institute of Phosphate Research, 1990.

CHEN, Y J *et al.* Microwave absorption properties of the ZnO nanowire-polyester composites. **Applied Physics Letter**, [s. l.], v. 84, n. 17, p. 3367–3369, 2004. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1702134>

CHENG, Jin-Bo *et al.* Porous carbon materials for microwave absorption. **Materials Advances**, [s. l.], v. 1, n. 8, p. 2631–2645, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ma00662a>

CHUAYJUMNONG, Sunisa *et al.* The effects of activated carbon and palm oil fuel ash as microwave absorbers in microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell waste. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. 32058–32068, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA04966B>

CLARK, David E.; FOLZ, Diane C.; WEST, Jon K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 287, n. 2, p. 153–158, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(00\)00768-1](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(00)00768-1)

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 101 f. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <https://doi.org/123456789/86346>

COLLIER, R. J.; SKINNER, A. D. **Microwave Measurements**. 3. ed. London: The Institution of Engineering and Technology, 2007. v. 12

CONRAD, Wilhelm; JULIUS-MAXIMILIANS, Universidade Bayerische. Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de raios-x. In: Manual ARL990. p. 15. Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799_6.PDF.

CORDEIRO, Guilherme Chagas. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 445 f. 2006. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 22–25, 2005.

- DIAS, Josiane de Castro. *et al.* Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico. **Revista de Ciência & Tecnologia**, [s. l.], v. 15, n. February, p. 33–42, 2000.
- DUARTE, Ana Catarina Pinto. **Síntese do zeólito VS-1 através de aquecimento em estufa convencional e microondas**. 69 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Madrid, 2010.
- DUMBAUGH, W. H. Jr *et al.* **Extraction of oil from oil shale and tar sand**. 1108081. William H. Dumbaugh Jr. 1108081. Déposito: 1 set. 1981. Concessão: 2001.
- DURAL, Mehmet Ulas *et al.* Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 168, n. 1, p. 77–85, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.038>
- EL KHALED, D. *et al.* Microwave dielectric heating: Applications on metals processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 82, n. July, p. 2880–2892, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.043>
- EPE. **Balanco Energético Nacional 2018**. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>. Acesso em: 3 maio 2020.
- FERNANDES, Iara J. *et al.* Caracterização do resíduo industrial casca de arroz Com vistas a sua utilização como biomassa. In: **6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, 2015, São José dos Campos. Anais do 6º Forum Internacional de Resíduos Sólidos. São José dos Campos, 2015. p. 1–9.
- FERNANDEZ, Yolanda; ARENILLAS, Ana; MENÉNDEZ, J. Ángel. Microwave Heating Applied to Pyrolysis. In: FERNANDEZ, Yolanda; ARENILLAS, Ana; MENÉNDEZ, J. Ángel. Instituto Nacional Del Carbón (CSIC). **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**. Oviedo: InTech, 2011. p. 723–752. DOI: 10.5772/13548.
- FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 86 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- FROEHLICH, Paulo Leandro; MOURA, Angela. Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Revista Tecnologia e Tendências**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 13–32, 2014. DOI: <https://doi.org/10.25112/rtt.v9i1.1329>.
- GE, Jin *et al.* Combined conventional thermal and microwave drying process for typical Chinese lignite. **Drying Technology**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 813–823, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1464023>
- GREEN, Michael *et al.* Doped, conductive SiO₂ nanoparticles for large microwave absorption. **Light: Science and Applications**, [s. l.], v. 7, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0088-8>
- GREEN, Michael; CHEN, Xiaobo. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. **Journal of Materiomics**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 503–541, 2019. Disponível

em: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>

HEWLETT, Peter C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed.: Elsevier Science & Technology Books, 2004. v. 58 Disponível em: http://www.dbpia.co.kr/view/ar_view.asp?arid=1536305.

HOCK, Pua Eng; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal – a commentary. **Acta Chimica Slovaca**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 99–106, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.2478/acs-2018-0015>

HUANG, Yu Fong *et al.* Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. **Energy**, [s. l.], v. 100, p. 137–144, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.088>

HWANG, Chao Lung; CHANDRA, Satish. The use of rice husk ash in concrete. **Waste Materials Used in Concrete Manufacturing**, [s. l.], v. d, p. 184–234, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-081551393-3.50007-7>

JING, Xiaodong *et al.* Heating strategies for the system of PP and Spherical Activated Carbon during microwave cracking for obtaining value-added products. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 199, n. 1, p. 106265, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106265>

JUNG, Carlos Fernando; SPORKET, Frederico; ROSA, Flávio Lucas. Desenvolvimento de Absorvedores de Radiações Eletromagnéticas a partir de Resíduos de Indústrias Alimentícias e Moveleiras. **Espacios**, [s. l.], v. 37, n. 26, p. 22, 2016.

JÚNIOR, Ananias Francisco Dias *et al.* Higroscopicidade do carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas. **Cerne**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 423–430, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/01047760201622032175>

JÜNTGEN, H. Activated Carbon as Catalyst Support: A review of New Research Results. **Fuel**, [S. l.], v. 65, n. 10, p. 1436–1446, 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1).

KIM, Teawon; LEE, Jaegeun; LEE, Kun Hong. Microwave heating of carbon-based solid materials. **Carbon Letters**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 15–24, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>

KRULIS, Mario *et al.* Influence of energy input and initial moisture on physical properties of microwave-vacuum dried strawberries. **European Food Research and Technology**, [s. l.], v. 221, n. 6, p. 803–808, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0090-2>

LAMBERT, Adrian *et al.* Innovative Application of Microwave Treatment for Recovering of Rare Earth Elements from Phosphogypsum. research-article. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 16471–16481, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03588>

LEE, Y. S. *et al.* An experimental thickness of microwave absorber effect absorption in Ku-band frequency. **IEEE Symposium on Wireless Technology and Applications, ISWTA**, [s. l.], n. September, p. 172–175, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/ISWTA.2013.6688764>

LI, Li. **Dielectric properties of aged polymers and nanocomposites**. 128 f. 2011. - Iowa State University, [s. l.], 2011.

LI, Dawei *et al.* Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 21, n. 9, p. 1290–1295, 2009. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62417-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62417-1)

LIN, Li *et al.* Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 161, n. 2–3, p. 1063–1068, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.053>

LIN, Li *et al.* Treatment of chloramphenicol-contaminated soil by microwave radiation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 78, n. 1, p. 66–71, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.054>

LINO, Alessandro Guarino. **Composição Química e Estrutural da Lignina e Lipídios do Bagaço e Palha da Cana-De-Açúcar**. 97 f. 2015. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

LIU, Chenghai *et al.* Improvement of anthocyanins rate of blueberry powder under variable power of microwave extraction. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 226, p. 286–298, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.096>

LIU, Wei *et al.* Microwave assisted flocculation for harvesting of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 314, p. 123770, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123770>

LIU, Xiangxuan; ZHANG, Zeyang; WU, Youpeng. Absorption properties of carbon black/silicon carbide microwave absorbers. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 326–329, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.11.009>

LIU, Xitao; YU, Gang. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. **Chemosphere**, [s. l.], v. 63, n. 2, p. 228–235, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.030>

LIU, Ye *et al.* Electromagnetic properties of SiO₂ reinforced with both multi-wall carbon nanotubes and ZnO particles. **Carbon**, [s. l.], v. 64, p. 541–544, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.039>

LUTHER, S. M.; DUDAS, M. J.; RUTHERFORD, P. M. Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum. **Water, Air and Soil Pollution**, [S. l.], v. 69, n. 3–4, p. 277–290, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00478164>.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Physical and thermochemical properties of rice husk. **Energy Sources**, [s. l.], v. 19, n. 9, p. 989–1004, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00908319708908904>

MARSH, Harry; REINOSO, Francisco Rodríguez. **Activated Carbon**. 1. ed. Oxford: Elsevier Science, 2006.

MENÉNDEZ, J. A. *et al.* Microwave heating processes involving carbon materials.

Fuel Processing Technology, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 1–8, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.021>

MENG, Fanbin *et al.* Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 137, n. November 2017, p. 260–277, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.023>

MEREDITH, Rojer J. **Engineers Handbook of Industrial Microwave Heating**. London: Institute of Electrical Engineers, 1998.

MESQUITA, Glauca Machado. **Aplicação de misturas de fosfogeno e solos tropicais finos na pavimentação**. 144 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

MISHRA, Radha Raman; SHARMA, Apurbba Kumar. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 81, p. 78–97, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>

MORENO, H. *et al.* Microwave drying of corn seeds: Effect of temperature on drying time, energy consumption and germination rate. *In:* , 2019, Valencia. **AMPERE 2019 - 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating**. Valencia: [s. n.], 2019. p. 238–244. Disponível em: <https://doi.org/10.4995/Ampere2019.2019.9831>

MOTA, Ana Carolina Silva. **Propriedades dielétricas e cinética de secagem de cascalhos de perfuração de poços de petróleo e gás utilizando micro-ondas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MOTASEMI, F.; AFZAL, Muhammad T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 28, p. 317–330, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>

MOURA, Ana Paula de; CAMPOS, João Eudes; MAGALHÃES, Sérgio Ricardo. Melhoria da qualidade de serviço na produção de carvão no setor de carbonização: um estudo de caso. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 19–26, 2011. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5892/ruvrv.2010.81.1926>

MUJUMDAR, Arun S. **Handbook of Industrial Drying**. 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.

MUTYALA, Sateesh *et al.* Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 127–135, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.009>

NARSRIN, R. K. *et al.* Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, [s. l.], v. 38, n. 14, p. 1905–1915, 2000.

NORNIKMAN, H. *et al.* Investigation of an agricultural waste as an alternative material for microwave absorbers Investigation of an Agricultural Waste as an Alternative Material for Microwave Absorbers. **Progress in Electromagnetics**

Research Symposium, PIERS Moscow, Russia, p. 1287–1291, 2009.

NORNIKMAN, H; SOH, Ping Jack; ABDULLAH AL-HADI, Azremi. Potential Types of Biomaterial Absorber for Microwave Signal Absorption. **4th International Conference on X-rays and Related Techniques in Research and Industry (ICXRI 2008)**, Universiti Malaysia Perlis, 2008.

OLIVEIRA, Carolina Rezende M De; TANNOUS, Katia. Fluidodinâmica de biomassa em leito fluidizado gasoso. *In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2009, Uberlândia, 2009. p. 2–6.

OLIVEIRA, S. M. F. **Estudo do Comportamento Mecânico de Misturas de Fosfogesso e Cal para Utilização na Construção Rodoviária**. 210 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PENG, Zhiwei; HWANG, Jiann Yang; ANDRIESE, Matthew. Design of double-layer ceramic absorbers for microwave heating. **Ceramics International**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 6721–6725, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.114>

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. .. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, [S. l.], v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000600004.

PETRI JÚNIOR, Irineu. **Descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando um secador micro- ondas semi-industrial em regime contínuo**. 176 f. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

POZAR, D.M. **Microwave Engineering**. 3. ed. John Wiley & Sons Ltda, 2005.

QIN, F.; BROSSEAU, C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 111, n. 6, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3688435>

QIU, Yin *et al.* **Highly efficient microwave catalytic oxidation degradation of p-nitrophenol over microwave catalyst of pristine α -Bi₂O₃**. [S. l.: s. n.], 2016. ISSN 13858947.v. 306 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.133>

QUAN, Bin *et al.* Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 728, p. 1065–1075, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.082>

RAJKOVIĆ, Miloš B.; TOŠKOVIĆ, Dragan V. Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls-elements of a prefabricated house. **Acta Periodica Technologica**, [S. l.], n. 33, p. 71–92, 2002. DOI: 10.2298/APT0233071R.

RIOS, R. D. F. *et al.* Adsorção De Fenol No Carvão Ativado Produzido a Partir Do Endocarpo Do Fruto Da Macaúba. *In:* , 2015. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. [S. l.: s. n.], 2015. p. 8524–8531. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1313-19937-169943>

SALEMA, Arshad Adam *et al.* Microwave dielectric properties of Malaysian palm oil and agricultural industrial biomass and biochar during pyrolysis process. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 166, p. 164–173, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.006>

SANT'ANNA, L. S. *et al.* Síntese de catalisador PD/SiO₂ E PD/C por método de irradiação micro-ondas. *In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Natal, 2016.

SANTIAGO, Anderson Ribeiro; ANDRADE, Azarias Machado. Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto. **Ciência Florestal**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 1–7, 2005. DOI: 10.5902/198050981819.

SANTOS, A. R. Análise termoeconômica do processo de transformação química do fosfogesso em torta carbonatada ou torta hidróxido. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Itajubá, 2001.

SILVA, Everton José. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil**. 117 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

SILVA, Felipe Thalles Moreira. **Valorização da madeira eucalyptus sp . via pirólise : caracterização e rendimentos dos produtos**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SILVA, Roberto Mattioli; GIULIETTI, MARCO. Agrominerais Para O Brasil. *In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. Agrominerais Para O Brasil*. 1. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p. 125–144.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. 154 f. 2001. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SUN, Jing; WANG, Wenlong; YUE, Qinyan. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. **Materials**, [s. l.], v. 9, n. 4, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma9040231>

TAHA, Ramzi *et al.* Environmental characteristics of by-product gypsum. **Transportation Research Record**, [s. l.], v. 1486, n. 10, p. 21–26, 1995.

TIAN, Chunhua *et al.* Constructing uniform core-shell PPy@PANI composites with tunable shell thickness toward enhancement in microwave absorption. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 36, p. 20090–20099, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05259>

WANG, Ziyi *et al.* Utilization of magnetite as microwave absorber to prepare microwave-heatable aggregate for deicing in cementitious composite. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 227, p. 116664, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.045>

WATERS, Laura J.; BEDFORD, Susan; PARKES, Gareth M.B. Controlled microwave processing applied to the pharmaceutical formulation of ibuprofen. **AAPS PharmSciTech**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 1038–1043, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1208/s12249-011-9671-5>

WEI, Rui *et al.* Microwave-responsive catalysts for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 382, n. 73, p. 122781, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122781>

WU, K. H. *et al.* Synthesis and microwave electromagnetic characteristics of bamboo charcoal/polyaniline composites in 2–40 GHz. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 158, n. 17–18, p. 688–694, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.04.013>

XU, Hailong *et al.* Carbon Hollow Microspheres with a Designable Mesoporous Shell for High-Performance Electromagnetic Wave Absorption. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 6332–6341, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15826>

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

ZAREIN, Mohammad; SAMADI, Seyed Hashem; GHOBADIAN, Barat. Investigation of microwave dryer effect on energy efficiency during drying of apple slices. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 41–47, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2013.06.002>

ZHAI, Di *et al.* Dynamic absorption efficiency of paracetamol powder in microwave drying. **High Temperature Materials and Processes**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 715–725, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/htmp-2019-0015>

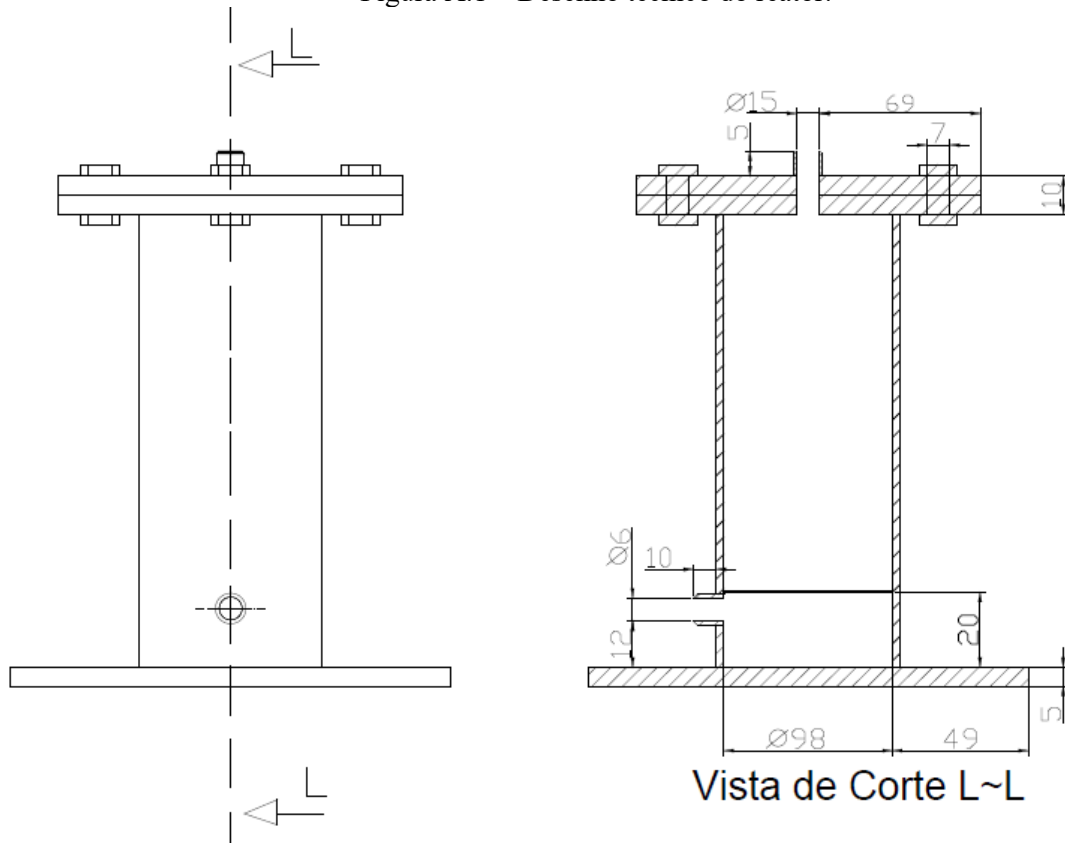
ZHAO, Biao *et al.* Preparation of Honeycomb SnO₂ Foams and Configuration-Dependent Microwave Absorption Features. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 47, p. 26217–26225, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08383>

ZHAO, Xiqiang *et al.* A microwave reactor for characterization of pyrolyzed biomass. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 104, p. 673–678, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.137>

Apêndice A: Reator para ativação de carvão

Na Figura A.1 é apresentado o desenho técnico do reator de aço inox utilizado na ativação química de carvão.

Figura A.1 – Desenho técnico do reator.



Apêndice B: Gráficos de distribuição de resíduos

Os gráficos de distribuição de resíduos referentes à regressão múltipla realizada com os resultados dos planejamentos fatoriais apresentados nas seções 4.3.1 e 4.3.2 são apresentados abaixo. A Figura B.1 se refere aos dados do primeiro planejamento realizado e a Figura B.2 se refere a distribuição de resíduos das regressões múltiplas realizadas com os resultados do planejamento fatorial feito com os carvões ativados.

Figura B.1 - Gráficos de distribuição de resíduos para o carvão de madeira eucalipto (A), carvão de macaúba (B), carvão de lignina (C), casca de arroz (D) e fosfogesso (E).

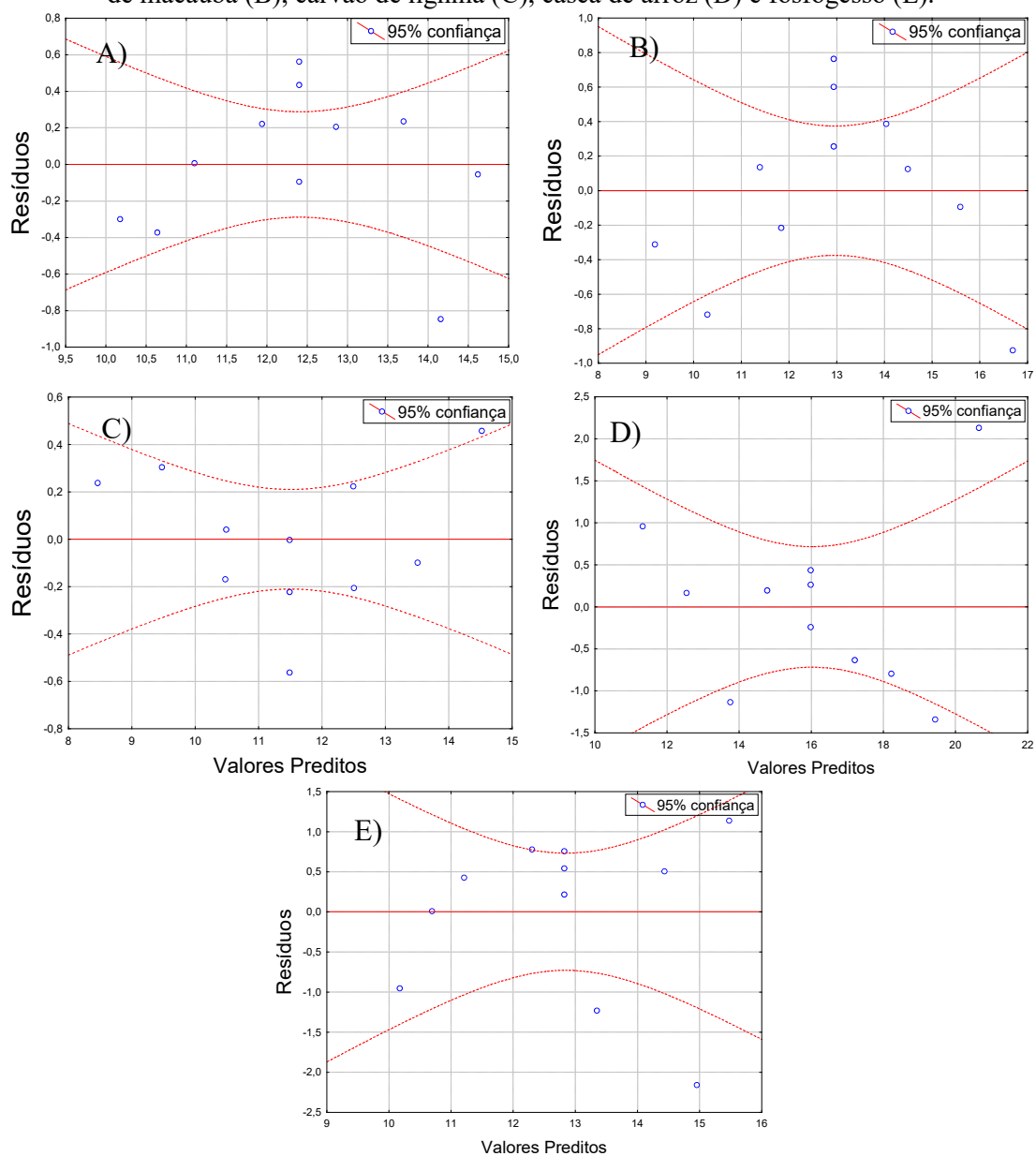
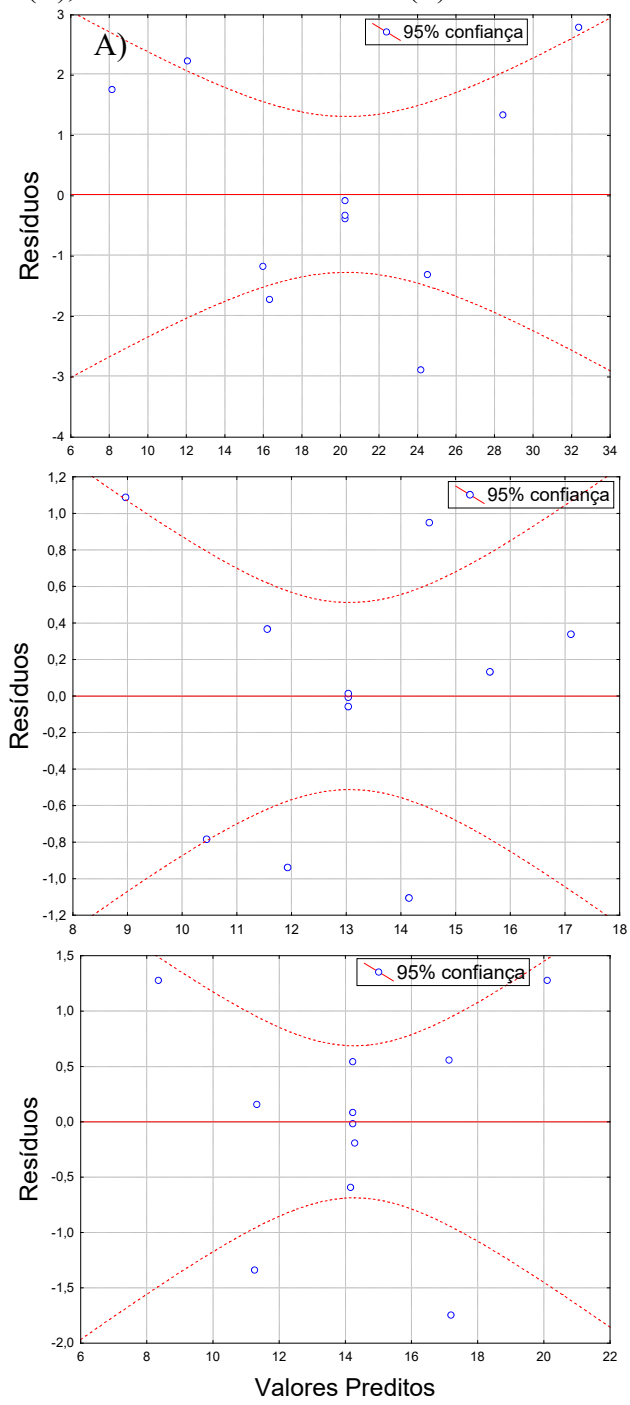


Figura B.2 - Gráficos dos valores observados vs. valores preditos para o carvão ativado de madeira eucalipto (A), carvão ativado de macaúba (B) e carvão ativado de lignina (C).



Apêndice C: Perfis de temperatura em outra faixa de concentração

No primeiro planejamento fatorial realizado neste trabalho (com os carvões vegetais não ativados, casca de arroz e fosfogesso), foram aplicadas as concentrações mássicas de 1, 3 e 5% m/m como uma das variáveis independentes. Para avaliar como a casca de arroz e o fosfogesso se comportam em faixas de concentração mais amplas, foram realizados ensaios com concentrações 2, 6 e 10% m/m. Os perfis de temperatura obtidos para ambas as regiões experimentais avaliadas estão dispostos nas Figuras C.1 e C.2, para fins de comparação.

Figura C.1 - Perfis de temperatura para casca de arroz.

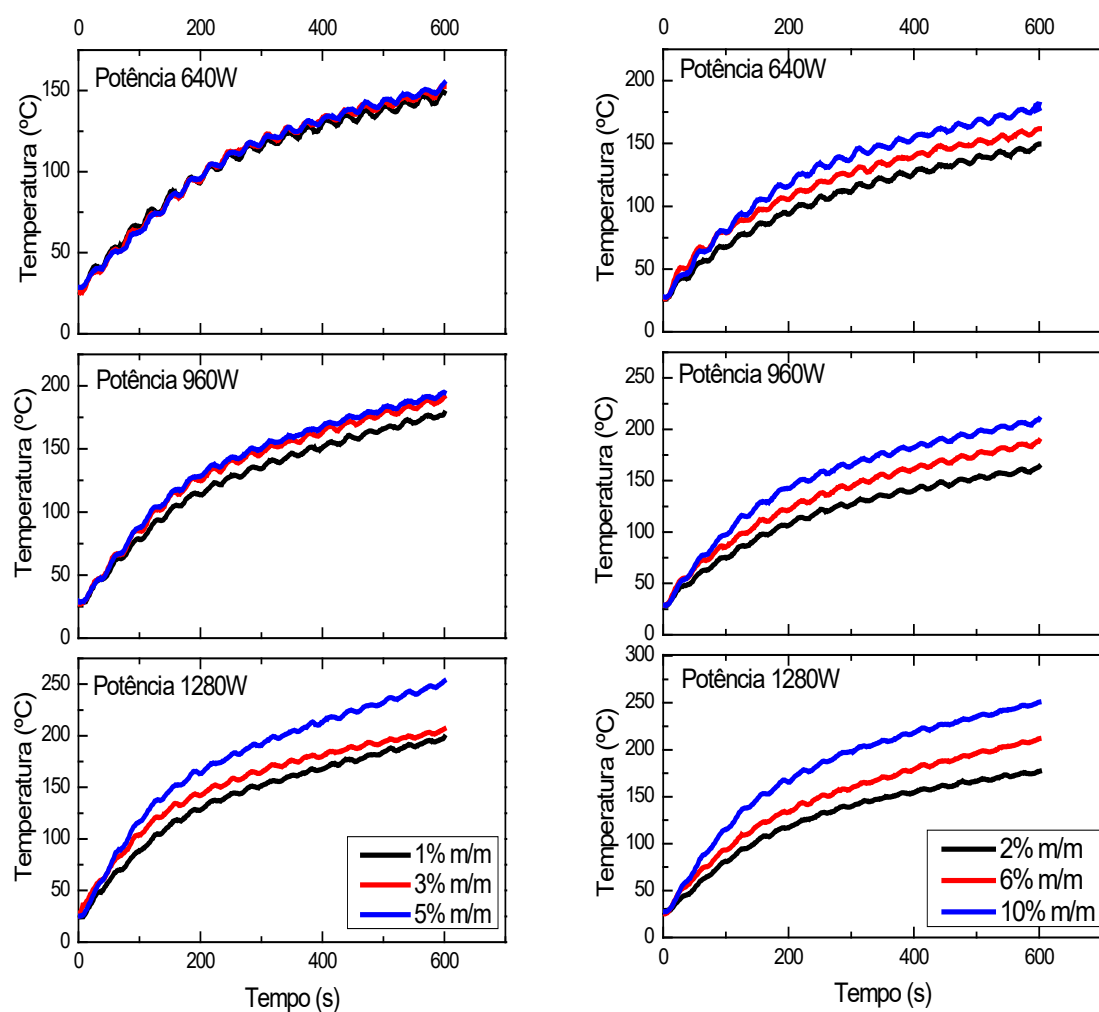


Figura C.2 - Perfis de temperatura para fosfogesso.

