



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

LAURO HENRIQUE HAMOY GUERREIRO

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO DO
CAROÇO DE AÇAÍ OBTIDO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO.**

LAURO HENRIQUE HAMOY GUERREIRO

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO DO
CAROÇO DE AÇAÍ (*Euterpe Olerácea* Mat.) OBTIDO VIA
CRAQUEAMENTO TÉRMICO.**

Orientador: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho
Junior

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

H228i HAMOY GUERREIRO, LAURO HENRIQUE.
INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO
CARVÃO DO CAROÇO DE AÇAÍ OBTIDO VIA
CRAQUEAMENTO TÉRMICO. / LAURO HENRIQUE HAMOY
GUERREIRO. — 2022.
85 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
Coorientador(a): Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Belém, 2022.

1. Caroco de acai. 2. Acido acetico. 3. Craqueamento
termico. 4. Biocarvão . 5. Adsorção. I. Titulo.

CDD 660.28



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 206/2022 - PPEQ (11.41.20)

Nº do Protocolo: 23073.047807/2022-71

Belém-PA, 25 de agosto de 2022.

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, NA ÁREA DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS, LINHA DE PESQUISA: ENGENHARIA DE PROCESSOS ORGÂNICOS, REALIZADA EM **04 DE JULHO DE 2022**, TENDO INÍCIO ÀS 09:30h, APRESENTADA PELO CANDIDATO **LAURO HENRIQUE HAMOY GUERREIRO** DIANTE DA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELO PRESIDENTE: Prof. Dr. RAUL NUNES DE CARVALHO JÚNIOR - ORIENTADOR; E PELOS MEMBROS: Prof. Dr. MARCELO COSTA SANTOS – COORIENTADOR, Prof. Dr. DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO, Prof. Dr. ANDERSON MATHIAS PEREIRA E Prof. Dr. NÉLIO TEIXEIRA MACHADO. A DISSERTAÇÃO INTITULADA “**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO DO CAROÇO DE AÇAÍ OBTIDO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO**” FOI EXPOSTA EM SESSÃO PÚBLICA NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ/ITEC/UFPA, POR VIDEOCONFERÊNCIA VIA "GOOGLE MEET" PELO CANDIDATO DURANTE 45 MINUTOS. EM SEGUIDA O CANDIDATO FOI ARGUIDO ORALMENTE PELOS MEMBROS DA BANCA, DEMONSTRANDO DOMÍNIO DE CONHECIMENTO NO TEMA ABORDADO. A BANCA EXAMINADORA OPINOU DE FORMA FAVORÁVEL À APROVAÇÃO DA DISSERTAÇÃO, SEM RESTRIÇÕES. NA FORMA REGULAMENTAR FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, ASSINADA PELOS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA E PELO CANDIDATO.

Belém, 04 de julho de 2022.

BANCA EXAMINADORA:

PRESIDENTE: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior (PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)

MEMBROS:

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos (PPGEQ/ITEC/UFPA - Coorientador)

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro (CEULM/ULBRA)

Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira (FCA/UFAM)

Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado (PRODERNA/ITEC/UFPA)

CANDIDATO: Lauro Henrique Hamoy Guerreiro

(Assinado digitalmente em 25/08/2022 11:02)
NELIO TEIXEIRA MACHADO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
ITEC (11.41)
Matrícula: ###526#2

(Assinado digitalmente em 30/08/2022 22:05)
RAUL NUNES DE CARVALHO JUNIOR
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
ITEC (11.41)
Matrícula: ###496#7

(Assinado digitalmente em 25/08/2022 12:21)
LAURO HENRIQUE HAMOY GUERREIRO
DISCENTE
Matrícula: 2019#####2

(Assinado digitalmente em 25/08/2022 15:08)
DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.292-##

(Assinado digitalmente em 25/08/2022 13:11)
MARCELO COSTA SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.002-##

(Assinado digitalmente 25/08/2022 11:30)
ANDERSON MATHIAS PEREIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.472-##

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpa.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:
206, ano: **2022**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **25/08/2022** e o código de verificação:
f6b182dcdf

LAURO HENRIQUE HAMOY GUERREIRO

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO DO
CAROÇO DE AÇAÍ (*Euterpe Olerácea* Mat.) OBTIDO VIA
CRAQUEAMENTO TÉRMICO.**

Orientador: Prof^o Dr. Raul Nunes Carvalho Junior.

Coorientador: Prof^o Dr. Marcelo Costa Santos.

Área de Conhecimento: Engenharia de Processos.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo investigar a influência da temperatura e da impregnação química, na composição textural e morfológica de bioadsorventes produzidos via craqueamento térmico das sementes de caroço de açaí. Os experimentos foram realizados a 400°C e 450°C, utilizando um reator em escala piloto. A eficiência do processo foi analisado em termos dos produtos líquidos e sólidos, foi verificado que com o aumento da temperatura do processo e com impregnação química com NaOH na matéria prima ocorreu uma maior conversão de produto líquido orgânico. As análises elementares de produtos sólidos, mostraram com ocorre uma carbonização com o aumento da temperatura do processo e ocorre a presença de sódio devido a impregnação e . A caracterização textural e morfológica ocorreu com a análise de FT-IR, MEV/EDS, FRX e B.E.T. O produto em fase sólida obtido via craqueamento do caroço de açaí in natura e impregnado com solução de NaOH (2M), nas temperaturas de 400°C e 450°C. A cinética de adsorção de ácido acético investigada em 5, 10, 15, 20, 60, 120 e 180 segundos. As isotermas de adsorção mostraram que o biocarvão produzido a 450°C e com impregnação química de NaOH foram capazes de remover em maior quantidade ácido acético.

Palavras-Chaves: Caroço de açaí, Ácido acético, Craqueamento térmico, Biocarvão e Adsorção.

LAURO HENRIQUE HAMOY GUERREIRO

Investigation of Adsorption Process of Biochar Açai (*Euterpe Olerácea* Mart.) Seeds Produced by Pyrolysis.

Orientador: Prof^o Dr. Raul Nunes Carvalho Junior.

Coorientador: Prof^o Dr. Marcelo Costa Santos.

Área de Conhecimento: Engenharia de Processos.

Abstract.

This work aims to investigate the influence of temperature and chemical impregnation on the textural and morphological composition of bioadsorbents produced via thermal cracking of açai seeds. The experiments were carried out at 400°C and 450°C, using a pilot scale reactor. The efficiency of the process was analyzed in terms of liquid and solid products, it was verified that with the increase of the temperature of the process and with chemical impregnation with NaOH in the raw material there was a greater conversion of liquid organic product. Elementary analyzes of solid products showed how carbonization occurs with increasing process temperature and the presence of sodium due to impregnation and . The textural and morphological characterization occurred with the analysis of FT-IR, SEM/EDS, XRF and B.E.T. The solid phase product obtained by cracking the açai seed in natura and impregnated with NaOH solution (2M), at temperatures of 400°C and 450°C. The adsorption kinetics of acetic acid investigated at 5, 10, 15, 20, 60, 120 and 180 seconds. The adsorption isotherms showed that the biochar produced at 450°C and with chemical impregnation of NaOH were able to remove acetic acid in greater amounts.

Keywords: Acai kernel, Acetic acid, Thermal cracking, Biochar and Adsorption.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou grato a Deus, por sempre me dar forças em meio as dificuldades, por me levantar frente aos obstáculos e por toda a benção concedida nessa caminhada. Dedico essa dissertação a minha família, minha esposa Anna Carolina do Amor Divino Rodrigues e minha Filha Maria Helena Rodrigues Guerreiro, por serem minha maior fonte de inspiração e estarem sempre ao meu lado, não medindo esforços para me ajudarem a alcançar meus objetivos, serei eternamente grato a vocês.

Dedico também este trabalho aos meus pais Mário Henrique de Souza Guerreiro e Alegria Hamoy Guerreiro, aos meus irmãos Sâmia Hamoy Guerreiro e Néttó Hamoy Guerreiro, por todo carinho e apoio incondicional ao longo dessa caminhada.

Dedico essa dissertação a meus queridos avós, em especial minha avó Maria Lua Hamoy (*In memoriam*), que sempre esteve ao meu em todas as etapas da minha vida, sempre foi uma inspiração e nunca medio esforços para está ao meu lado e de meus irmãos.

Dedico também ao meu sogro Carlos Rodrigues e minha sogra Rozalina Rodrigues pelo apoio prestado, principalmente nessa reta final. Quero agradecer também meu compadre Iriberto Pedrosa, minha comadre Andréia Pedrosa e minha Afilhada Flávia Pedrosa, por todo carinho e apoio ao longo desses anos.

Dedico aos meus queridos professores, Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado, Dr. Marcelo Costa Santos, Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro e Dr. Hélio da Silva Almeida (*In memoriam*), pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho e pela parceria que já são 8 anos de muito aprendizado.

Agradeço também aos meus amigos Ryuller, Leon, Kauê, Rendell, Fábio e Neto pela grande amizade e pelos momentos de descontração durante esses anos. Também dedico ao meu querido amigo Matheus Arrais, por todo amizade e momentos especiais durante esses anos.

Por fim, quero agradecer à CAPES e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	14
3.1.1 Celulose.....	14
3.1.2 Hemicelulose.....	17
3.1.3 Lignina.....	18
3.2 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA	20
3.2.1 Sementes de Açaí (<i>Euterpe oleracea</i> , MART.)	20
3.3 ROTAS DE DECOMPOSIÇÃO DA BIOMASSA.....	22
3.4 PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA PARA APROVEITAMENTO DO CAROÇO DE AÇAÍ	26
3.4.1 Craqueamento Térmico (pirólise) e Termocatalítico de Biomassa.....	26
3.5 CATALISADOR	28
3.5.1 Catalisador Básico (NaOH)	28
3.6 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.....	29
3.7 BIOCARVÃO	30
3.8 ADSORÇÃO	32
3.8.1 Fundamentos da Adsorção	33
3.8.2 Equilíbrio de Adsorção	36
3.8.3 Cinética de Adsorção.....	37
3.8.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	39
3.8.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 MATÉRIA PRIMA	42
4.2 PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DA SEMENTE DE AÇAÍ	42
4.2.1 Processo de Secagem	42
4.2.2 Processo de Cominuição.....	43
4.3 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO QUÍMICA.....	44
4.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS SEMENTES DE AÇAÍ	45
4.4.1 Umidade.....	45
4.4.2 Voláteis	45
4.4.3 Cinzas.....	45
4.4.4 Carbono Fixo.....	45
4.4.5 Poder Calorífico Superior.....	46
4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA DAS SEMENTES DE AÇAÍ E BIOCARVÃO	46
4.5.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	46
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	47
4.5.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX)	47
4.5.4 Análise Textural B.E.T.....	48
4.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES PRELIMINARES	49
5.1 SECAGEM, COMINUIÇÃO, PENEIRAMENTO E IMPREGNAÇÃO QUÍMICA.....	49
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS SEMENTES	50

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS) DA SEMENTE DE AÇAÍ.....	51
5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DO BIOCARVÃO.....	52
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	52
5.4.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	55
5.4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX)	56
5.4.4 Análise de B.E.T.....	56
5.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	58
5.5.1 Ensaios Cinéticos	58
5.5.1.1 Tempo de Equilíbrio.....	58
5.6 ESTUDOS CINÉTICOS	62
5.6.1 Modelos Cinéticos de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem	62
5.6.2 Modelos Cinéticos de Langmuir e Freundlich	66
6 CONCLUSÃO.....	70
7 REFERÊNCIAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Composição da biomassa lignocelulósica.....	14
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose	16
Figura 3 – Compostos extraídos da celulose	17
Figura 4 – Molécula de hemicelulose.....	18
Figura 5 – Compostos extraídos da hemicelulose	18
Figura 6 – Principais unidades aromáticas presentes na lignina	19
Figura 7- Esquemas estrutural da lignina	19
Figura 8- Compostos extraídos da lignina.....	20
Figura 9 – Anatomia do fruto do açaizeiro (corte transversal): (1) Embrião, (2) Endocarpo, (3) Cicatriz, (4) Polpa, (5) Pericarpo + Tegumento e (6) Mesocarpo	21
Figura 10 – Estruturas químicas da D-glicose, Glucopirranose e Polímero Celulose e os componentes do Bioóleo	22
Figura 11- Rotas de Decomposição da Celulose	23
Figura 12 – Rota de decomposição da hemicelulose.....	24
Figura 13 – Produtos da decomposição pirolítica da lignina.....	25
Figura 14 – Curvas DTG da hemicelulose, celulose e lignina	42
Figura 15 - Sementes de açaí expostas ao ambiente.....	42
Figura 16 – Estufa térmica com recirculação de ar (Processo de Secagem)	43
Figura 17 - Moinho de facas (Processo de Cominição).....	44
Figura 18 – Agitador Mecânico para o experimento em escala piloto.....	44
Figura 19 – a) Processo de impregnação química sob agitação mecânica e b) Aspecto da semente de açaí após a impregnação	50
Figura 20 – a) Microscopia da semente de açaí in natura aumentado 5000x. b) Microscopia da semente de açaí impregnada com NaOH aumentado 5000x	51
Figura 21- Micrografias dos biocarvões in natura obtidos a 400°C (A) e 450°C (B).....	53
Figura 22 - Micrografias dos biocarvões impregnados quimicamente obtidos a 400°C (A) e 450°C (B).....	54
Figura 23 - FT-IR do biocarvão produzido a 400°C e 450°C in natura, 400°C e 450°C impregnado quimicamente.....	55

Figura 24 - Quantidade adsorvida de N ₂ , pelo biocarvão in natura a 400°C e 450°C	58
Figura 25 - Gráfico de Tempo de Equilíbrio do ensaio cinético do caroço de açaí In natura e Impregnado na temperatura de 400°C	59
Figura 26 - Gráfico de Tempo de Equilíbrio do ensaio cinético do caroço de açaí In natura e Impregnado na temperatura de 450°C	61
Figura 27- Modelo de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 400°C.	63
Figura 28- Modelo de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 450°C.	63
Figura 29- Modelo cinético de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 400°C.	65
Figura 30- Modelo cinético de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 450°C.	65
Figura 31- Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 400°C	67
Figura 32- Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 450°C.	67
Figura 33- Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 400°C.	68
Figura 34- Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 450°C.	69

1 INTRODUÇÃO

Problemas climáticos graves e crise energética, tornaram-se os principais fatores que contribuíram para o uso de materiais de biomassa como fonte alternativa de energia e combustíveis (LIU *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2013). A utilização racional da energia disponível e de resíduos de biomassa vegetal são alternativas para minimizar essas questões. Neste panorama os resíduos agroindustriais constituem reservas naturais renováveis, disponíveis em grande quantidades na natureza e representam uma importante fonte de matérias-primas que podem ser utilizadas em processos químicos e biotecnológicos (GURGEL, 2007; CANETTIERI, 2004).

Biomassa terrestre, extensivamente considerada sustentável, neutra em CO₂ é a matéria-prima carbonácea mais abundante, desenvolveu-se nas últimas décadas como uma fonte alternativa de matérias-primas fósseis para a produção de combustíveis renováveis (LI *et al.*, 2017; Chheda *et al.*, 2007; HUBER *et al.*, 2006; ARISTIZÁBAL *et al.*, 2015). Em particular, a lignocelulose - composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina - é o componente de biomassa mais barato (LI *et al.*, 2017).

Além disso, a biomassa é uma fonte alternativa ecologicamente correta e promissora de energia renovável no contexto dos atuais cenários energéticos, a energia da biomassa está começando a desempenhar um papel essencial no desenvolvimento econômico e na proteção do meio ambiente. A biomassa está rapidamente se tornando uma das fontes de energia mais amplamente utilizadas, países com grandes setores agrícolas que produzem de 40 a 50% de sua energia total a partir de biomassa (WARD *et al.*, 2014).

O aproveitamento de biomassas geradas a partir de resíduos agroindústrias, como o caroço do açaí (gerado pelo despulpamento do fruto), servem de matéria prima para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, um deles é carvão vegetal comumente obtido por processo de pirólise (OLIVEIRA,2018; CASTRO,2014).

O estado do Pará é o maior produtor nacional de açaí com 149.671 toneladas produzidas por ano, sendo o açaí um dos principais produtos alimentícios da região. Na cidade de Belém, foram produzidos 360 toneladas do fruto açaí no ano de 2020 (IBGE,2020). Segundo IBGE – PA, 80% do que é produzido se transforma em resíduos, sendo o componente principal o caroço do fruto.

O tratamento via pirólise de biomassas para gerar biocarvão ou biocarbonetos é uma das alternativas atuais para a gestão ambiental desse desperdício. A pirólise é uma técnica

promissora que transforma resíduos de biomassa de diferentes origens, entre outros, lodos em combustível (gás e bio-óleo) e emite menos poluentes (Chen *et al.*, 2015). A pirólise de resíduos orgânicos, como biomassas lignocelulósicas, resíduos de culturas ou madeira, envolve a transformação térmica da biomassa sob fornecimento parcial ou inexistente de oxigênio ao sólido (carvão vegetal ou biocarvão), fases líquida (bio-óleo) e gasosa (Khanmohammadi *et al.*, 2015; Laird, 2008; Lehmann, 2007). Logo, a aplicação desse processo nas biomassas para obter produtos com energia potencial aparece como uma maneira de alavancar e agregar valor a esse resíduo, transformando-o em matéria-prima; conseqüentemente, reduzindo os impactos ambientais causados por esses passivos ambientais, bem como disposição inadequada (Pereira *et al.*, 2020).

A degradação de biossólidos por pirólise produz biocarvão e reduz a quantidade de agentes patogênicos, bem como a disponibilidade de contaminantes, o que melhora a qualidade dos resíduos e possibilita sua aplicação no solo, tanto como aditivador quanto condicionador do solo (Liu *et al.*, 2014). Uma das aplicações para o biochar de biomassas, a abordagem predominante para o descarte é usá-lo como fertilizantes no solo e verificar o efeito na migração de metais pesados (Li *et al.*, 2018; Khan *et al.*, 2013). Segundo Chen *et al.* (2015) o biocarvão produzido de materiais lignocelulósicos é um potencial adsorvente de baixo preço, com eficiência de adsorção, produzido como um subproduto de um processo de pirólise para a recuperação de energia.

A produção de biocarvão com propriedades apropriadas também determinará sua capacidade de sorção em relação a vários contaminantes. Na literatura, foi demonstrado muitas vezes que biochars derivados de biomassa absorvem fortemente hidrocarbonetos, pigmentos, fenóis, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), antibióticos e alguns íons metálicos inorgânicos (Zielińska *et al.*, 2015; Ahmad *et al.*, 2014).

O crescente interesse por produção de biocombustíveis via pirólise catalítica ou não catalítica, surgiu novos interesses de pesquisas. O bio-óleo obtido via pirólise consiste de muitos contaminantes que são os responsáveis pelo baixo valor econômico do produto. Uma desvantagem do processo de pirólise de óleos vegetais e biomassas é a acidez do bio-óleo obtido, o que é devido a presença de ácidos graxos livres do produto. A presença de compostos oxigenados no bio-óleo é o principal problema que limita seu uso como fonte de combustível (Karen, 2015; Isahak *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2003).

A adsorção é um dos fenômenos mais comuns na natureza, desempenha um papel crítico nos campos envolvidos com a superfície e processos interface. Adsorção é crucial

para processos químicos e biológicos envolvendo as interfaces gás-sólido e / ou líquido sólido como detecção molecular, catálise heterogênea, síntese material e eletroquímica (Chao *et al.*, 2019). Ela ocorre, em princípio, a qualquer temperatura e pressão, e para todas as espécies químicas conhecidas até agora (Gregg & Sing, 1982). O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade. O primeiro passo para o processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo (Karen, 2015).

Dessa forma, visando uma solução para a aplicação desses resíduos gerados pela agroindústria e para verificar o uso potencial do biocarvão na correção de acidez de biocombustíveis gerados a partir de materiais renováveis, o objetivo deste trabalho é utilizar dois tipos de biocarvões adsorventes, o biocarvão in natura e o biocarvão impregnado 400°C e 450°C, produzidos a partir do caroço de açaí, para a análises de seus potenciais de adsorção do ácido acético (CH₃OOH) em solução. Uma parte dos caroços que deu origem aos biocarvões foi impregnada com 2 mol.L⁻¹ de NaOH, e a outra parte foi mantida in natura. Dessa forma foi testada a viabilidade da utilização de um bioadsorvente a partir do resíduo sólido de uma fruta regional que é altamente consumida na Amazônia, o açaí.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Investigar o processo de adsorção e verificar a capacidade de sorção do biocarvão gerado via processo de craqueamento térmico e termocatalítico do caroço de açaí, para posterior utilização do biocarvão para a desacidificação de biocombustíveis que apresentam elevado índice de acidez.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterização físico-química do caroço de açaí in natura;
- Realizar o processo de craqueamento térmico e termocatalítico na escala piloto utilizando como matéria-prima o caroço de açaí;
- Caracterização do biocarvão;
- Realizar o processo de cinética de adsorção e avaliar a capacidade de sorção do adsorvente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Segundo Marcelo Guimarães de Melo, chamamos de energia da biomassa toda energia proveniente de plantas verdes, tais como a cana, mandioca, o dendê e florestas de rápido crescimento capazes de ser transformadas em energia líquida, sólida, gasosa ou elétrica. Resíduos de culturas agrícolas lignocelulósicas a biomassa tem um potencial não utilizado para produção de energia (CHANDRA *et al.*, 2012). As biomassas ou matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis de energia mais abundantemente encontradas na natureza (SAIDUR *et al.*, 2011). A biomassa vegetal usada na produção de biocombustível celulósico é principalmente de tecidos vegetativos (DEMURA *et al.*, 2010).

Biomassa é composta por de três componentes majoritários: celulose, hemicelulose e lignina. As diferenças estruturais e químicas levam a diferentes reatividades químicas, tornando a composição relativa da celulose, hemicelulose e lignina na biomassa um fator crucial para os processos (CARRIER *et al.*, 2011). A celulose é um polímero linear de unidades de anidroglicopiranosose ligadas por éter. A hemicelulose, são polímeros constituídos por unidades de açúcar. Lignina é um polímero tridimensional complexo, reticulado, formado com unidades de fenilpropanos (CARRIER *et al.*, 2011). A Figura 1 representa a estrutura de uma biomassa lignocelulósica.

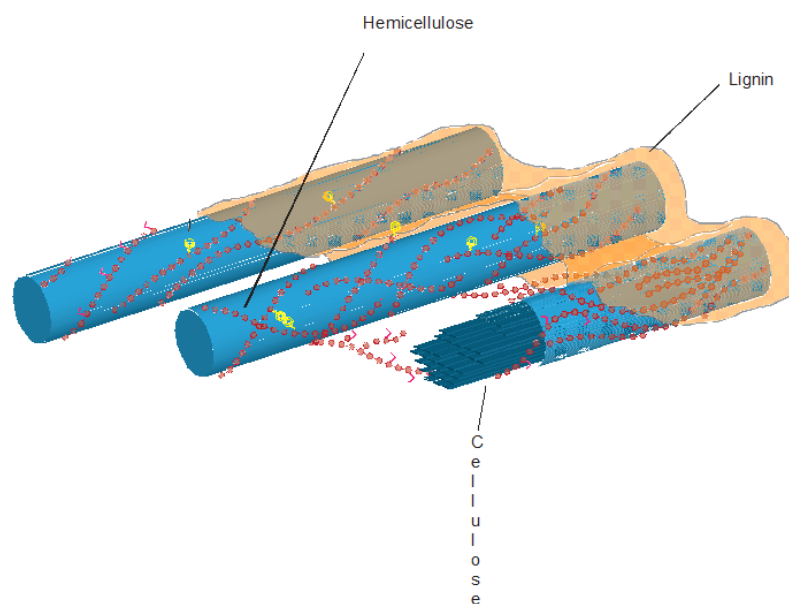


Figura 1- Composição da biomassa lignocelulósica (Sorek *et al.*, 2014)

A maioria da biomassa terrestre se acumula como paredes celulares das plantas, o principal componente estrutural de folhas, caules, raízes, frutos e sementes (SOREK *et al*, 2014). As biomassas lignocelulósicas apresentam ainda em sua composição cinzas e umidade. As cinzas correspondem a constituintes inorgânicos que incluem, principalmente, SiO₂, CaO, K₂O, P₂O₅, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, SO₂, Na₂O e TiO₂. Biomassas ricas em constituintes inorgânicos afetam nos rendimentos de processos termoquímicos para transformação da biomassa em energia. O teor de umidade exerce grande influência nas propriedades energéticas da biomassa, principalmente com relação ao seu poder calorífico, uma vez que, este parâmetro é inversamente proporcional ao conteúdo de água presente na biomassa. Além disso, a umidade torna o material mais instável e suscetível a ataques biológicos (CASTRO, 2019; ACHARJEE *et al.*, 2011; VASSILEV *et al.*, 2010).

As biomassas geradas, são consideradas passivos ambientais na qual um dos vieses de tratamento é o processo de pirólise, ou seja, a combustão da biomassa para gerar produtos na forma de gases, líquidos e sólidos. A conversão da biomassa em bioenergia usando a tecnologia de pirólise tem recebido bastante atenção, pois é uma abordagem sustentável e ecológica para produzir energia. A pirólise é um processo termoquímico que transforma biomassa em biocarvão, bio-óleo e bio-gás. A co-produção de fontes de bioenergia com biocarvão, faz a técnica da pirólise mais sustentável e ecológica do que produzir biocarvão sozinho (IRFAN *et al*, 2016). No processo a maioria da biomassa acaba como um líquido o bio-óleo de pirólise ou o sólido biocarvão (SOREK *et al*, 2014).

3.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente das paredes celulares das plantas e acredita-se ser o biopolímero mais abundante na terra (SOREK *et al*, 2014; SOMERVILLE, 2006). As microfibras de celulose são estruturas insolúveis em forma de cabo, compostas por aproximadamente 24 cadeias ligadas a hidrogênio, contendo moléculas de glicose ligadas a β (1,4) (SOREK *et al*, 2014; FERNANDES *et al*, 2011; GUERRIERO *et al*, 2010). Materiais à base de celulose microfibriladas, atraíram muito a atenção para uso em compósitos, revestimentos e filmes por causa do precursor de fibra industrialmente abundante, renovabilidade, alta área superficial e propriedades mecânicas exclusivas (SPENCE *et al*, 2010).

A celulose é uma reserva desejável de glicose. Uma variedade de produtos químicos

industrialmente importantes podem ser produzidos a partir da celulose, incluindo etanol combustível, álcool metílico e 5-hidroximetilfurfural (LI *et al.*, 2018; ORDOMSKY *et al.*, 2013; SAKAMOTO *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2013). A Figura 2 mostra a estrutura molecular da celulose que, como dito anteriormente, é um polímero de carboidrato gerado por moléculas de β -D-glucopiranosose que estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo hidroxila (OH) equatorial do átomo de carbono quatro (C4) e o átomo de carbono um (C1) (β -1,4-glucano), que é, em princípio, a maneira pela qual a celulose é formada biogeneticamente (GURGEL, 2007; KELMM, 2005).

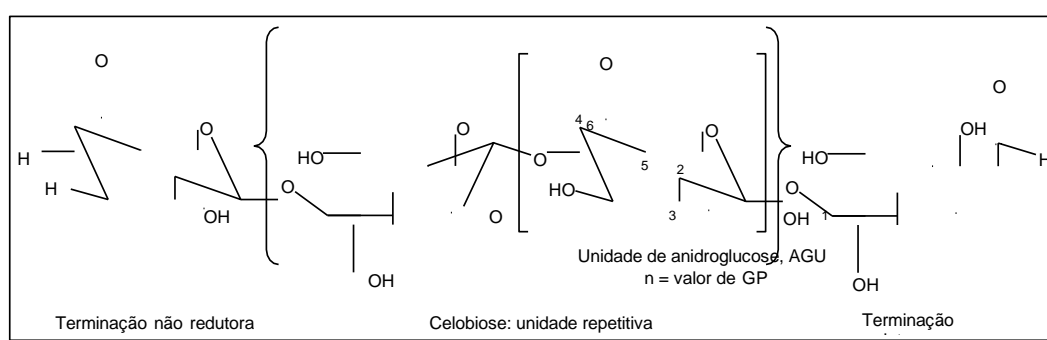


Figura 2- Estrutura molecular da celulose.
Fonte: (CASTRO, 2019; Adaptado de KELMM, 2005)

A organização das cadeias de celulose forma regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas, sendo que a região cristalina é fortemente organizada conferindo resistência e proteção contra a degradação externa, e a região amorfa não possui uma organização molecular, tornando mais susceptível à degradação externa (CASTRO, 2019; FENGEL & WENEGER, 1989). A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades características: hidrofiliidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (OH). Eles também são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos OH, que dão à celulose uma multidão de estruturas de fibra parcialmente cristalinas e morfologias. As propriedades da celulose são, portanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida em estrutura supramolecular e organização (KLEMM *et al.*, 2005).

Schuchardt e Ribeiro (2001), realizaram um estudo sobre a extração dos componentes da celulose, através de processos de separação a Figura 3 mostra os processos e os produtos obtidos da celulose.

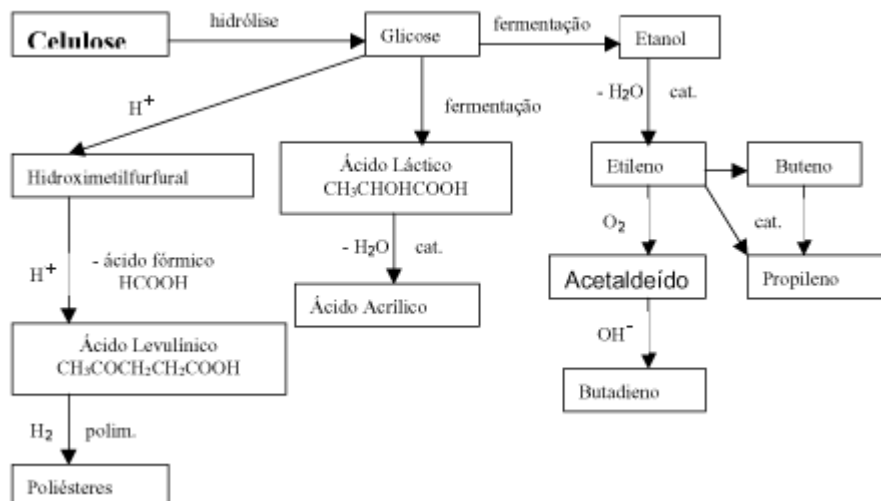


Figura 3 – Compostos extraídos da celulose.
Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT e RIBEIRO (2001).

3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é uma designação geral para polissacarídeos da parede celular que não são celulose nem pectina. A maioria das hemiceluloses possui uma espinha dorsal de glucona, xilana, galactina, manana ou glucomanana ligada a β (1,4) que é ramificada com resíduos glicosil único ou mais longos como mostra a Figura 4 (PAULY *et al.*, 2013). Os constituintes monossacarídeos da hemicelulose variam amplamente em sua adequação como fonte de carbonos para diferentes formas de fermentação microbiana, e as ligações que constituem as várias estruturas da hemicelulose podem afetar a eficiência da hidrólise dos polímeros (SOREK *et al.*, 2014).

As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade, tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose (CANETTIERI, 2004). As hemiceluloses são facilmente fracionadas e extraídas da biomassa, devido a este fato, seu aproveitamento é amplamente estudado para produção de insumos combustíveis em biorrefinarias (SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001).

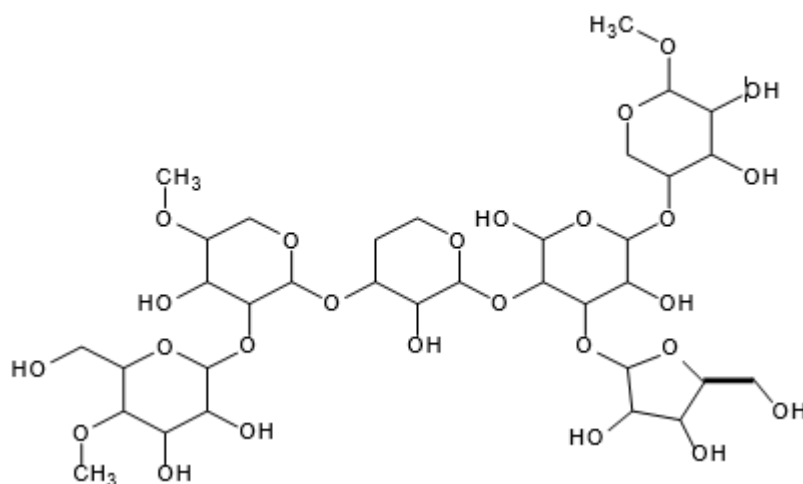


Figura 4- Molécula de Hemicelulose
Fonte: Adaptado de PIYO (2014).

Schuchardt e Ribeiro (2001), realizaram um estudo sobre a obtenção dos compostos da hemicelulose, através de processos de separação a Figura 5 mostra os processos e os produtos químicos obtidos da hemicelulose.

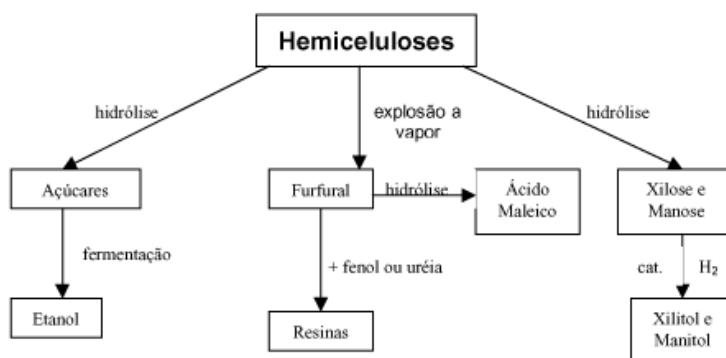


Figura 5 – Compostos extraídos da Hemicelulose.
Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT e RIBEIRO (2001).

3.1.3 Lignina

A lignina é um polímero amorfo irregular de monômeros finilpropanóides nas paredes celulares de plantas superiores que pode ser considerado um plástico natural. A lignina interfere na sacarificação da biomassa na natureza e na produção de biocombustíveis, protegendo as fibras de celulose da despolimerização (SOREK *et al.*, 2014). É um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, denominado C_6C_3 ou, simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, a Figura 6 mostra as principais unidades aromáticas presentes na lignina (BUDZIAK *et al.*, 2004).

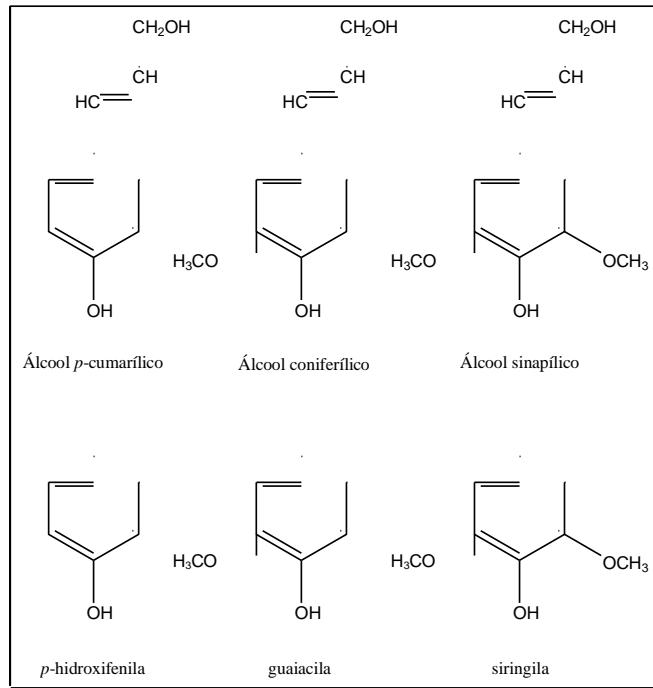


Figura 6 – Principais unidades aromáticas presentes na Lignina
Fonte: Adaptado GURGEL (2007).

As características estruturais das ligninas se mantêm em todas as espécies, portanto, Piló-Veloso *et al.*, (1993), propuseram um esquema estrutural para a lignina da madeira moída de *Eucalyptus grandis* apresentado a seguir na Figura 7.

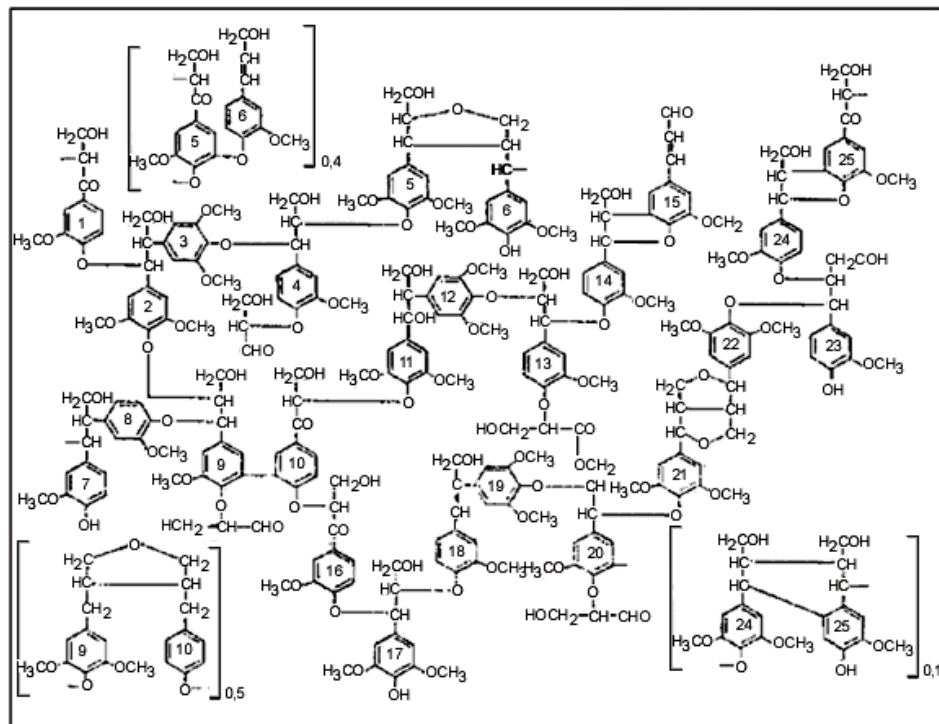


Figura 7 – Esquema estrutural da Lignina.
Fonte: Adaptado Piló-Veloso (1993)

Schuchardt e Ribeiro (2001), realizaram um estudo sobre a extração dos componentes da lignina, através de processos de separação a Figura 8 mostra os processos e os produtos obtidos da lignina.

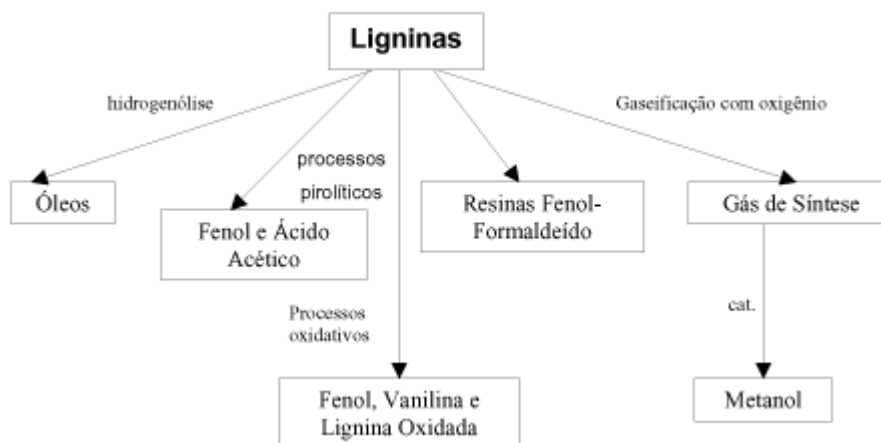


Figura 8 – Compostos extraídos da lignina.
Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT e RIBEIRO (2001).

3.2 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA

3.2.1 Sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.)

Durante o processo de obtenção do suco de açaí, a partir da semente de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) na natureza, são palmeira nativa da região da Amazônia, pertencente à família Arecaceae, essas que compõe aproximadamente 200 gêneros e cerca de 260 espécies, e são distribuídas de maneiras predominantes em regiões tropicais e subtropicais como é o caso do Pará. predominantemente em regiões tropicais e subtropicais (CASTRO *et al.*, 2018; JONES, 1995).

As sementes de açaí, um material ligno-celulósico rico em óleo de fibra, cuja composição centesimal relatada na literatura é constituída de lipídios entre 1,65 e 3,56%(m/m), total de fibras entre 29,69 e 62,75% (m/m), hemicelulose entre 39,83 e 40,29% (m/m), lignina entre 4,00 e 8,93% (m/m), umidade entre 10,15 e 39,39% (m/m), proteína entre 5,02 e 7,85% (m/m), 0,83% (m/m) de carbono fixo e 7,82% (m/m) de material volátil aproximadamente (CASTRO *et al.*, 2019; RODRIGUEZ-ZUNINGA *et al.*, 2008; CORDEIRO, 2016; FONSECA *et al.*, 2015; KABABACKNIK *et al.*, 1998; ALTMAN, 1956). A Figura 9 a seguir, representa as partes que compõe o fruto do açaizeiro.

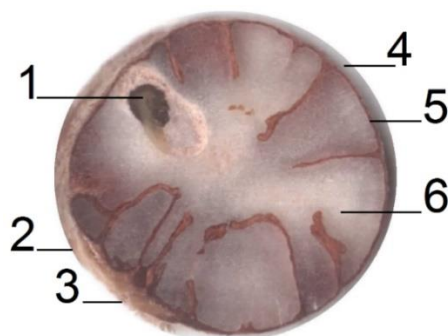


Figura 9 - Anatomia do fruto do açaizeiro (corte transversal): (1) Embrião, (2) Endocarpo, (3) Cicatriz, (4) Polpa, (5) Pericarpo + Tegumento e (6) Mesocarpo

Fonte: Adaptada de CORDEIRO (2016).

A fruta açaí contém uma única semente marron clara que é responsável por cerca de 85-90% do diâmetro da fruta (1-2cm) e até 90% do seu peso (0,7-1,9g) as sementes são cobertas por uma camada de fibra sobre uma polpa violeta comestível fina. A semente de açaí também contém gorduras (0,22-0,33%) como uma mistura de gorduras saturadas e insaturadas. Além disso, a semente contém 3,38-4,70% do total extraíveis metanólicos, sem cianidina 3-O-glucosídeo detectável ou cianidina 3-O-rutinosídeo, que pode diferenciar ainda mais a polpa da semente do fruto (WYCOFF *et al.*, 2015).

O consumo de açaí é parte da dieta tradicional da maioria da população da região amazônica (SATO *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2000), mas devido ao seu valor terapêutico e nutricional, as demandas aumentaram exponencialmente tanto em nível local, doméstico quanto mercados internacionais (SATO *et al.*, 2020; ROGEZ, 2000). No entanto, esse progresso foi acompanhado pelo crescimento na geração de resíduos de processamentos indesejados (sementes e fibras), que geralmente são descartadas de maneira inadequada, impactando a paisagem natural e obstruindo os esgotos e os cursos de água (SATO *et al.*, 2020; BENTES, 2017). Estima-se que, na cidade de Belém-Pará-Brasil, próximo a foz do rio Amazonas, 100.000-120.000 toneladas de açaí são processadas anualmente para o consumo interno e exportação, que gera 300 toneladas de resíduos orgânicos das sementes cada dia (SATO *et al.*, 2020; ROGEZ,2000; MARTINS *et al.*, 2009).

Devido a esse dano ambiental, usos alternativos foram explorados, como trabalhos em artesanatos e uso em energias renováveis (RANGEL, 2015), assim a produção de biocarvão também surge como uma alternativa à irregular disposição desses resíduos (SATO *et al.*, 2015).

3.3 ROTAS DE DECOMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

Durante o processo de decomposição ocorrem diversas reações químicas, tanto de degradação direta do substrato celulósico, reações primárias, quanto reações de decomposição de produtos intermediários, reações secundárias, (CASTRO, 2019; LUENGO et. al., 2008).

A biomassa e os resíduos representam cerca de 25% da demanda de energia primária gerada. Para desenvolver a bioenergia a partir da biomassa, uma variedade de técnicas de conversão tais como física, térmica, química e métodos biológicos têm sido utilizados (CHEN *et al.*, 2010; HINRICHS *et al.*, 2006). A compreensão do comportamento pirolítico da celulose é fundamental para as conversões termoquímicas da biomassa. Como mostra a Figura 10, verifica-se que baixa temperatura atrasa o processo inicial, correspondente a formação da chamada “anidrocelulose” ou “celulose ativa”. A pirólise em alta temperatura da celulose é expressa por duas reações de degradação competitivas, as primeiras essencialmente a gás, a segunda em alcatões (SHEN e GU, 2009).

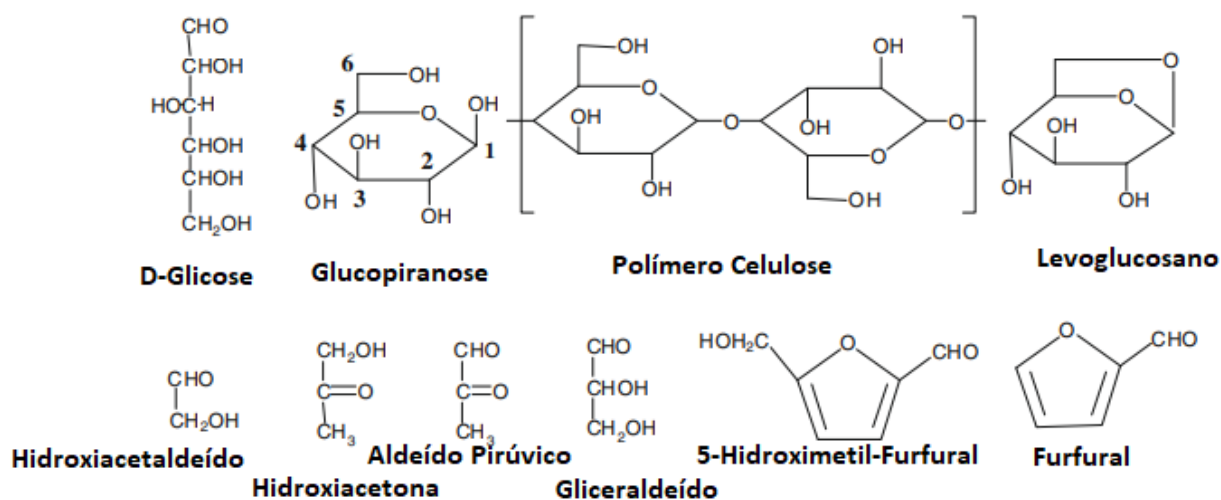


Figura 10- Estruturas químicas da D-glicose, Glucopiranosose e Polímero Celulose e os componentes do Bioóleo.

Fonte: Adaptado de SHEN e GU (2009).

Segundo Shen e Gu (2009), dentre os componentes citados acima o Levoglucosano é o principal componente produzido no processo via reação primária. A Figura 11 mostra as rotas de decomposição da celulose, dos componentes citados anteriormente.

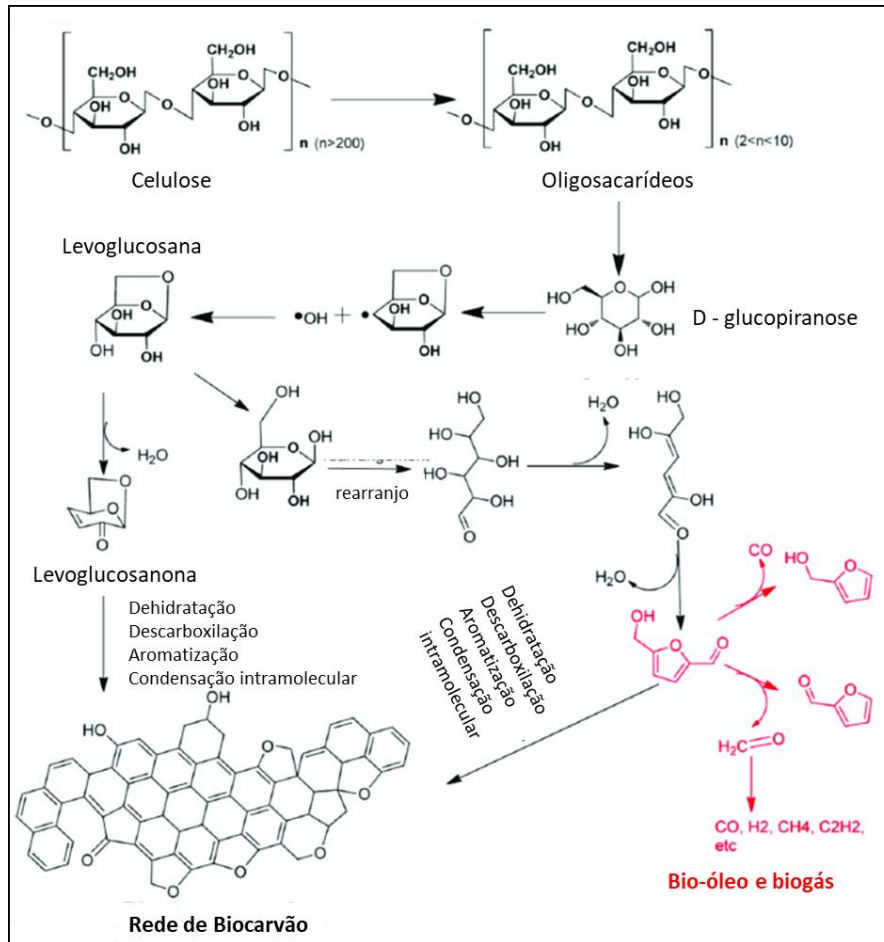


Figura 11 – Rotas de Decomposição da Celulose
Fonte: CASTRO (2019), adaptado de SHEN e GU (2009)

Resultados experimentais da decomposição térmica da hemicelulose indicaram que os principais produtos de decomposição térmica eram o bio-óleo, gás e coque. Os principais componentes do bio-óleo são compostos orgânicos como metanol, ácido fórmico, ácido acético, acetaldeído, glicolaldeído, acetol, furfural e acetona e os principais componentes dos gases são CO₂ e CO, a Figura 12 mostra o processo de decomposição da hemicelulose (HUANG *et al.*, 2012).

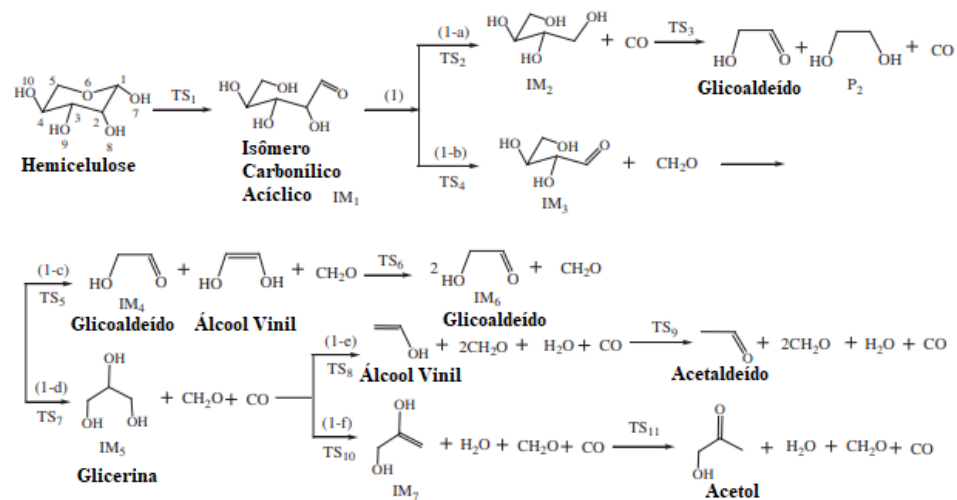


Figura 12 – Rota de decomposição da hemicelulose.

Fonte: Adaptada de HUANG (2012).

A hemicelulose por ser um composto com menor estabilidade inicia seu processo de desidratação em temperaturas inferiores a 280°C. A partir desse constituinte são formados fragmentos de anidridos solúveis em água, carvão e gás. O aumento da temperatura ocasiona despolimerização do mesmo, havendo a formação de orgânicos voláteis como levoglucosana, anidro-hexoses e furanos (VAN DE VELDEN et al., 2010).

Como polímero aromático complexo natural, a lignina compreende três unidades de fenilpropano (p-hidroxifenil, guaiacil e seringol) que estão ligadas por várias ligações químicas. O arilglicerol-éter arílico é o tipo de subestrutura mais proeminente na lignina e influencia significativamente a substância química, estrutura e propriedades físicas da lignina (CHEN *et al.*, 2015). O processo de decomposição por pirólise mostrado por MACHADO (2013), é mostrado na Figura 13.

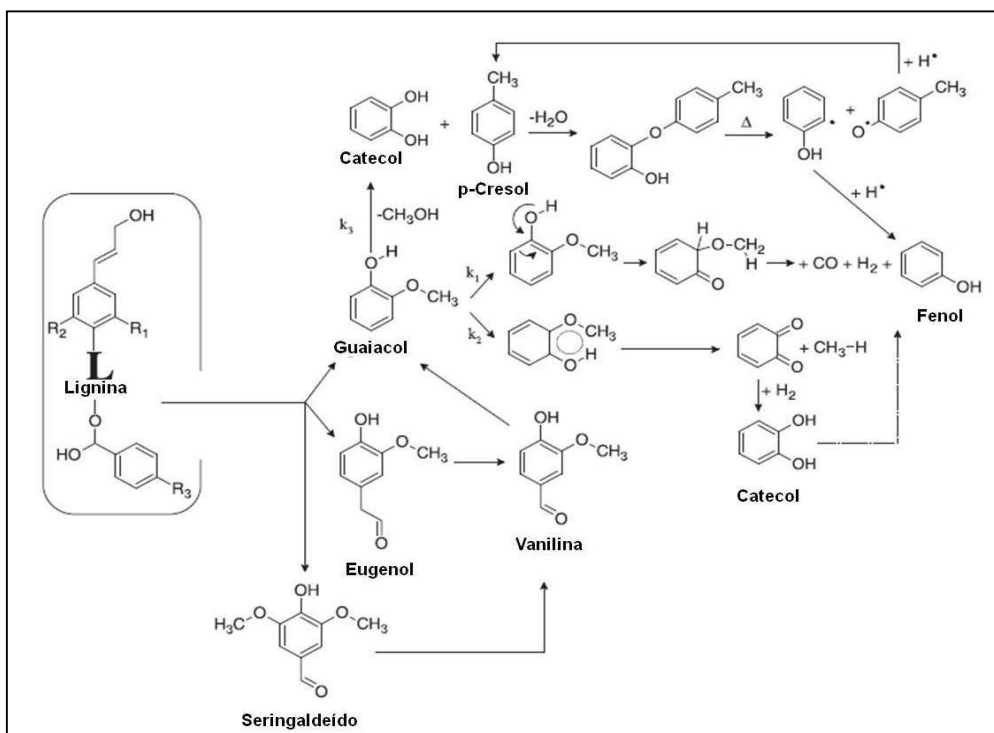


Figura 13 - Produtos da decomposição pirolítica da lignina
Fonte: MACHADO (2013).

Segundo os experimentos de Giudicianni (2013), a análise de curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) mostra que xilana (hemicelulose) e lignina são menos estáveis que a celulose e inicia sua decomposição, respectivamente, em 500K e 470K, enquanto a degradação da celulose começa na temperatura de 600K como mostra a Figura 14. Na hemicelulose e na celulose a degradação é qualitativamente semelhante, como acontece em uma faixa estreita de temperatura, embora a taxa de perda de massa de celulose pareça mais nítida do que o observado no caso da hemicelulose. Pelo contrário, a lignina a pirólise é espalhada por uma faixa de temperatura mais ampla.

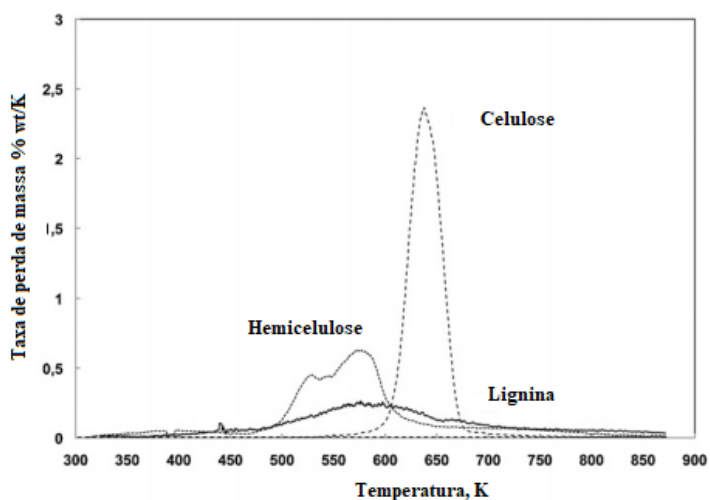


Figura 14 – Curvas DTG da hemicelulose, celulose e lignina.
Fonte: Adaptado Giudicianni (2013).

3.4 PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA PARA APROVEITAMENTO DO CAROÇO DE AÇAÍ

3.4.1 Craqueamento Térmico (pirólise) e Termocatalítico de Biomassa

A pirólise de biomassa, como um dos componentes mais básicos da biomassa, foi o objetivo de extensos estudos no passado. Os estudos anteriores sobre mecanismos de pirólise de hemicelulose focada principalmente em estudos experimentais para explorar a taxa de óleo, gases e coque em diferentes condições (HUANG *et al.*, 2012). As pesquisas sobre a cinética da pirólise de biomassa, e vários mecanismos e suposições tem sido ilustrados. A taxa de reação para a decomposição de um sólido depende da temperatura e da quantidade de substância (HUANG *et al.*, 2011). A biomassa pode ser transformada por meio de processamento termoquímico, como pirólise em bio-óleo líquido, que pode ser armazenado e usado para diferentes aplicações. A biomassa contém quantidades variáveis de celulose, hemicelulose, lignina e uma pequena quantidade de extrativos. A proporção dos três componentes em uma biomassa, que está intimamente relacionada à conversão de biomassa, difere muito com a fonte da biomassa, de forma que o estudo do mecanismo de pirólise dos componentes da biomassa é essencial (PENG *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2012)

Os óleos derivados da pirólise rápida da biomassa (bio-óleo) têm limitações como combustíveis devido ao baixo valor calorífico e alto teor de oxigênio (LEA-LANGTON *et al.*, 2011). Ferreira, (2016) afirma que no processo de craqueamento, com a elevação da temperatura, as partículas do sistema tendem a ficarem agitadas, aumentando então a vibração das inúmeras ligações químicas presentes. Lima *et al.*, (2004) explicam que quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química é maior que a energia potencial que os mantém ligados, começa o processo de degradação térmica conhecida como craqueamento térmico de triglicerídios.

Estudos de pirólises foram realizadas como o de ROBERTS *et al.* (2010) que foi baseado na pirólise de várias biomassas que não produziram combustíveis líquidos. Em vez disso, o processo produziu biocarvão para aplicações no solo com calor e eletricidade como coprodutos. CASTRO (2019), utilizou como biomassa caroço de açaí, um passivo ambiental, para produção de bio-óleo, carvão ativado e bio-gás via pirólise térmica e termocatalítica, usando como catalizador NaOH a 2 molar. Em temperaturas próximas de 400°C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais começam o processo de degradação, marcadas pela quebra das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídio que está sendo utilizado (ADEBANJO *et al.*, 2005; QUIRINO,

2006).

O processo usual, conhecido como pirólise lenta, se caracteriza por ocorrer a baixas taxas de aquecimento ($\sim 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$), elevados tempos de residência (dependente do próprio processo – minutos a horas, ou até mesmo dias) e pode ser utilizada partículas maiores de vários centímetros de dimensão. A pirólise rápida é o processo realizado a elevadas taxas de aquecimento (entre $600^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $1200^{\circ}\text{C min}^{-1}$), pequenos tempos de residência (de 5 a 10 segundos) da biomassa no reator e requer finas partículas. Como resultado deste processo é produzido, principalmente, vapores e aerossóis, além de certa quantidade de carvão vegetal (LEHMANN e JOSEPH, 2009; REZENDE 2013).

Tabela 1 - Rendimentos típicos dos produtos de diferentes tipos de pirólise

Pirólise	Especificações do processo	Líquido	Carvão	Gás
Rápida	Temperatura de processo moderada ($450 - 550^{\circ}\text{C}$), curtos tempos de residência dos vapores ($< 2\text{s}$)	75%	12%	13%
Intermediária	Temperatura moderada (500°C), moderado tempo de residência de vapor ($10-20\text{s}$)	50%	20%	30%
Carbonização	Baixas temperaturas ($400-450^{\circ}\text{C}$), curtos tempos de residência (horas ou dias).	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900°C), longos tempos de residência.	5%	10%	85%

Fonte: (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

O processo de pirólise pode ser resumido em três etapas principais: A primeira etapa variando da temperatura ambiente até 180°C com caráter fortemente endotérmico, a matéria orgânica absorve calor, liberando a umidade em forma de vapor de água. Entre 110°C e 180°C ocorrem reações de desidratação que envolve os grupos - OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos. A segunda etapa (entre 180°C e 370°C): entre 180°C e 290°C ocorre degradação parcial da hemicelulose em celulose e lignina, além da formação do composto intermediário levoglucosan e liberação de quantidades moderadas de CO, CO₂ e ácido acético em forma de voláteis. Aos 290°C é alcançada a máxima taxa de degradação da hemicelulose, e em 370°C para a celulose. Entre 290°C e 370°C ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, gerando-se uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos e altas concentrações

de CO, H₂, CH₄ e CO₂, além da formação de ácido acético, metanol e acetona. Conforme o aumento da temperatura se torna predominante a geração do alcatrão, um líquido viscoso, de coloração escura e odor forte. Terceira etapa (acima de 370 °C): há a 3, principalmente sob a forma de estruturas aromáticas condensadas. Além da formação de alcatrões pesados e alguns hidrocarbonetos. (REZENDE 2013).

3.5 CATALISADOR

Como as indústrias químicas, petroquímicas e de petróleo dependem fortemente de operações de processamento catalítico e devido a utilidade dos catalisadores na solução de problemas ambientais, os engenheiros químicos devem estar cientes dos fundamentos e aspectos aplicados a catálise (HILL e ROOT, 2014).

Segundo Fogler (2009) um catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém em alguns processos saí inalterado, o catalisador muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular para a reação.

Um catalisador heterogêneo deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade catalítica, e por qualquer fenômeno, perdê-la, caso seja possível, economicamente, recuperá-lo através de um processo reacional simples de regeneração (CIOLA, 1981).

Segundo Ciola (1981), dos catalisadores industriais somente uma pequena parte é constituída de uma substância pura, enquanto a grande maioria tem na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade.

Durante a reação de craqueamento termocatalítico, o catalisador tem grande efeito sobre a distribuição molecular dos produtos. Catalisadores usados na reação de craqueamento de triglicérides são principalmente peneiras moleculares microporosos e materiais mesoporosos (XU *et al.* 2013, SANTOS, 2015). A acidez é outra propriedade importante do catalisador, que influencia na atividade catalítica e na natureza do produto (SAXENA e VISWANADHAM, 2014; SANTOS, 2015).

3.5.1 Catalisador Básico (NaOH)

Os catalisadores básicos apresentam funções importantes, visto que as suas

aplicações em processos industriais, indústria de química fina e especialidades que utilizam a catálise, oferecem oportunidades para facilitar a separação dos compostos, evitar a corrosão e emissão de poluentes. Os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio (FREEDMAN *et al.*, 1986; VICENTE *et al.*, 2004; FABA *et al.*, 2013; BOUKHA *et al.*, 2010; KELLER *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2011, COSTA, 2020).

Xu *et al.*, (2010) estudou sobre o craqueamento termocatalítico de óleo de soja utilizando catalisadores básicos em modo contínuo, utilizou catalisadores básicos como: MCM-41, CaO, Na₂CO₃, CaCO₃ e NaOH. O hidróxido de sódio obteve um rendimento para a temperatura de 340°C de 8,70% dentre os 13 catalisadores básicos testados esse foi o que obteve o quinto maior rendimento para a produção de biochar.

O produto obtido a partir de catalisador básico tem relativamente um baixo valor de índice de acidez, Com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulição do combustível diesel. É provável que o catalisador básico reage primeiramente com os ácidos graxos para a produção de sais de metal, sendo então mais decompostos em hidrocarbonetos (XU *et al.* 2013, SANTOS, 2015).

Segundo Kalogiannis *et al.*, (2018) catalisadores básicos promovem a desoxigenação de vapores de pirólise por meio da produção de CO₂ que é um método mais eficiente com relação a conservação de carbono do que a produção de CO que catalisadores promovem.

3.6 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO (PLO)

O produto líquido orgânico (PLO) apresenta coloração marrom escuro, aproxima-se à biomassa na composição elementar e é uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados e uma quantidade apreciável de água (BRIDGWATER, 2003). Os PLO's são compostos por hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcanos e alcenos com anel, ciclo-alcanos, ciclo-alcenos, aromáticos etc (LIMA *et al.*, 2004; YU *et al.*, 2013; MOTA *et al.*, 2014; COSTA, 2020). O PLO do processo de pirólise de biomassas também apresenta um teor de oxigênio alto devido à presença de compostos oxigenados, como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos e ésteres (LEA-LANGTON *et al.*, 2012).

A pirólise ou craqueamento catalítico é um dos mais promissores processos para

converter triglicerídeos em biocombustíveis líquidos (FERREIRA *et al.*, 2017; MAHER e BRESSLER, 2007). Os PLOs, podem ser refinados ou utilizados aplicando processos de separação física (filtração, decantação e centrifugação) e térmica (destilação, extração líquido-líquido e adsorção) para produzir frações semelhantes a combustível verde de alta qualidade (gasolina, querosene, luz e diesel pesado) com potencial para substituir parcialmente os combustíveis fósseis (DANDIK, *et al.*, 1998; DANDIK, *et al.*, 1998; LIMA, *et al.*, 2004; FERREIRA, *et al.*, 2017).

As desvantagens do PLO obtido via pirólise e / ou craqueamento termocatalítico de óleos, gorduras, graxas e biomassas é que o valor de ácidos graxos permanece alto, e altas concentrações de olefinas, tornando-o um combustível corrosivo e instável (HUA, *et al.*, 2008; SANTOS, *et al.*, 2010; BUZETZKI, *et al.*, 2011; WIGGERS, *et al.*, 2013; MOTA, *et al.*, 2014; ALMEIDA, *et al.*, 2015; KRAIEM, *et al.*, 2015; FERREIRA, *et al.*, 2017). Segundo ZHANG (2007), outros pontos que dificultam o uso direto do PLO como combustível de transporte, é que o PLO contém centenas de substâncias químicas classificadas de acordo com seus grupos funcionais, incluindo fenólicos, furanos, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, ésteres e etc..

3.7 BIOCARVÃO

O Biocarvão (biochar) consiste em um produto rico em carbono obtido por pirólise (decomposição termoquímica da biomassa em condições limitadas de oxigênio) de várias biomassas (como madeira, resíduos agrícolas, esterco, lodo de esgoto, etc.). É utilizado especificamente para aplicação no solo visando melhorar suas propriedades químicas, físicas e biológicas, bem como contribuir para a redução da emissão de gases de efeito estufa (LEHMANN AND JOSEPH, 2009; MAIA, *et al.*, 2011; SATO, *et al.*, 2019). Para a produção do biochar, além da fonte de biomassa, as condições de pirólise, como temperatura, tempo de resistência e taxa de aquecimento, são determinantes fatores nas características do biochar e a temperatura é o fator chave para definir suas propriedades (TRIGO, *et al.*, 2016; SATO, *et al.*, 2019).

A conversão de biomassa em bioenergia usando a tecnologia de pirólise tem recebido atenção cada vez maior, pois é uma abordagem sustentável e ecologicamente correta para a produção de energia (LAIRD, 2008; IRFA, *et al.*, 2016). Até 50% de carbono (C) pode ser

armazenado em biochar estável usando a tecnologia de pirólise (GAUNT e LEHMANN, 2008; IRFA, *et al.*, 2016). A coprodução de fontes de bioenergia com biocarvão torna a técnica de pirólise mais sustentável e ecologicamente correta do que a produção isolada de biocarvão (IRFA, *et al.*, 2016).

As propriedades específicas do biocarvão que o qualificam como um adsorvente em potencial para a remoção de poluentes de soluções aquosas incluem: elevada área superficial específica, estrutura porosa, superfície rica em grupos funcionais e componentes minerais. Como adsorvente, o biocarvão apresenta uma estrutura porosa, semelhante ao carvão ativado, o adsorvente mais comumente empregado, e também o mais eficiente, na remoção de diversos poluentes da água em todo o mundo (FARIA *et al.*, 2004; NAKAGAWA *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2007; NERY, 2019).

Comparado ao carvão ativado, o biocarvão tem o potencial de ser um adsorvente eficiente e de baixo custo. A produção do carvão ativado requer temperaturas mais elevadas e um processo adicional de ativação. Comparativamente, a produção do biocarvão é mais barata e requer menos energia (CAO *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2010; KARAKOYUN *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2012; NERY, 2019). Além disso, a matéria-prima para a produção do biocarvão pode ser obtida a partir de recursos naturais e renováveis, como a biomassa agrícola (SHEN *et al.*, 2012; YAO *et al.*, 2012; QIAN & CHEN, 2013; XU *et al.*, 2013; NERY, 2019).

Estudos como o de Sato *et al.*, (2019), o qual produziu biocarvão de caroços de açaí via processo de pirólise para a aplicação no solo, após a aplicação do biocarvão durante 270 dias foi verificado que ocorreu uma melhora na composição física do solo com a maior absorção de nutrientes como potássio e magnésio, e reduzindo a presença de alumínio. Justificando a utilização do biocarvão como um adsorvente para a captação de nutrientes e a correção do solo, também foi realizado um estudo com as características da biomassa antes e depois do processo de pirólise que estão apresentadas na Tabela 2 a seguir. Pode-se verificar que ocorre um aumento significativo na quantidade de carbono e também na granulometria do biocarvão, mostrando uma expansão com presenças de macroporos, aumentando a área superficial o que é vantajoso para o processo de adsorção.

Tabela 2 – Características da semente de açaí antes e depois da pirólise

Material	Unidades	Antes da Pirólise (Semente de açaí)	Depois da Pirólise (Biocarvão)
Extraível		2.30	-
Lignina		37.2	-
Granulometria		2.51 a	2.82 a
Voláteis		76.31 a	34.7 b
Carbono fixo		21.18 b	62.48 a
Rendimento de Biocarvão		-	27.81
Densidade da partícula de Biocarvão	g cm ⁻³	-	0.76
Ph	-		5.73
Nitrogênio (N)		1.60	1.64
Carbono (C)		48.21	69.50
Hidrogênio (H)	%	6.69	4.30
Enxofre (S)		0.21	0.22
Oxigênio (O)		43.29	24.58
O/C		0.67	0.27
H/C		1.67	0.74

Fonte: (Adaptado de SATO *et al.*, 2019)

O estudo de Lucena *et al.*,(2017), visando a aplicação de biocarvão no solo, foi realizado a pirólise do caroço de açaí em escala de bancada nas temperaturas de 400°C e 500°C, com o biocarvão, aplicou-se a ativação química do mesmo com 2 molar de ácido clorídrico para a posterior aplicação de adsorção de ácido acético, testando a capacidade de adsorção do biochar. Foi verificado que com o aumento da temperatura, se tem um aumento significativo no diâmetro dos poros, 0,36 nm para a temperatura de 400°C e 1,99 nm para a de 500°C, com isso o biochar apresenta uma maior área superficial e capacidade de adsorção para a temperatura de pirólise de 500°C.

3.8 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984; VIDAL *et al.*,2014).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o

mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998; VIDAL *et al.*, 2014).

A adsorção é frequentemente usada na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases, sendo muito empregada em remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado (GUELFY & SHEER, 2007). Durante os últimos anos, diversos trabalhos foram publicados sobre a aplicação da adsorção na remoção de impurezas de óleos vegetais, porém encontramos poucas informações quando se trata do tratamento de biocombustíveis empregando adsorção (MANUALE *et al.*, 2011; SCHMITT FACCINI *et al.*, 2011; VASQUES, 2009; MAZZIERI *et al.*, 2008; KAREN, 2015.).

3.8.1 Fundamentos da Adsorção

A adsorção tornou-se um dos métodos mais populares para o processo de separação e purificação, nas últimas décadas. A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1999; CRINI, 2005; DABROWSKI, 2001; GURGEL, 2007; MCKAY, 1996; VIDAL *et al.*, 2014).

A adsorção representa um procedimento importante para processos de separação e purificação em muitos domínios da indústria química. Na maioria dos processos técnicos, as misturas de gases são envolvidos. É necessário conhecer os fatores de separação dos sistemas de adsorção (BAZAN *et al.*, 2004). A adsorção é a adesão de moléculas de gases ou líquidos à superfície de um material sólido é chamada de adsorção. Não deve ser confundido com o fenômeno de adsorção onde moléculas de gases ou líquidos são dissolvidas em outro líquido ou material sólido. Adsorção é um fenômeno de superfície que, em princípio, ocorre em qualquer pressão e temperatura (KELLER e STAUDT, 2005).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser

atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol (VIDAL *et al.*, 2014).

Segundo Rouquerol *et al.*, (1999), fisissorção é um fenômeno geral, com um grau relativamente baixo de especificidade, enquanto quimissorção é dependente da reatividade do adsorvente e adsorbato. Moléculas quimissorvidas, estão ligadas as áreas reativas da superfície e o processo de adsorção é necessariamente confinado a uma monocamada. À altas pressões relativas, fisissorção geralmente ocorre como uma multicamada. Uma molécula adsorvida fisicamente mantém a sua identidade e na dessorção retorna à fase de fluido na sua forma original. Se uma molécula quimissorvida sofre reação ou dissociação, ela perde a sua identidade e não pode ser recuperada através de dessorção.

Em sistemas de fisissorção, as moléculas são fracamente ligadas, muitas vezes por forças de Van der Waals e dispersão devido a interações dipolo-dipolo induzidas. Também podem ser dessorvidos reversivelmente, diminuindo a pressão do gás ou aumentando a temperatura. As moléculas são basicamente preservadas e não sujeitas a reações químicas. Mudanças no caráter de suas camadas eletrônicas devido às interações com os átomos e / ou moléculas do sorvente (KELLER & STAUDT, 2006).

Na adsorção química, as moléculas de adsorvato estão fortemente ligadas ao adsorvente por forças químicas e não podem se mover em torno da superfície. Ao contrário, na adsorção física existe a adsorção não localizada, quando as moléculas de adsorvato são capazes de se movimentar ao longo da superfície do adsorvente e a adsorção localizada, quando as moléculas são incapazes de se movimentar (VOYUTSKY, 1978; KAREN, 2015).

A energia de quimissorção é da mesma ordem de grandeza que a variação de energia numa reação química comparável. A fisissorção é sempre exotérmica, porém a energia envolvida não é muito maior do que a energia de condensação do adsorvente. Assim que uma molécula se aproxima da superfície sólida, um equilíbrio é estabelecido entre as forças atrativas e repulsivas intermoleculares. Para um sistema multicomponente a avaliação da energia de adsorção se torna mais complexa, especialmente se a adsorção tem lugar a partir da solução na interface sólido-líquido (YOUSSEF *et al.*, 2004; KAREN, 2015).

A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (VIDAL *et al.*, 2014).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (VIDAL *et al.*, 2014).

Segundo Dabrowski & Jaroniec (1987), dentro do modelo de adsorção, o processo pode ser determinado pelos seguintes parâmetros a uma temperatura constante:

- i) Interações moleculares na fase de massa;
- ii) Interações moleculares na fase superficial;
- iii) Interações entre as fases de massa e de superfície;
- iv) Interações moleculares na interface sólido-solução.

O caráter e o valor de interações mencionadas no ponto iv dependem de naturais (estruturais e químicos) heterogeneidade da superfície sólida, que é característica para um grande número de adsorventes usados na prática.

De acordo com Keller e Staudt (2005) o processo de adsorção apresenta as seguintes nomenclaturas básicas:

- i) Adsorvato: gás ou líquido cujas moléculas estão interagindo com os átomos da superfície de uma fase sólida.
- ii) Adsorvente: fase sólida com as superfícies externas e internas expostas para as moléculas de um gás ou em fase líquida.
- iii) Adsorbato: Conjunto de moléculas a ser adsorvido na superfície (muitas vezes poroso) de material sólido e que formam uma fase separada no sentido da termodinâmica.

A adsorção de soluções em sólidos tem grande capacidade cognitiva e utilitário. Por muito tempo, este método foi usado para purificar o consumo de água, açúcar e alguns alimentos. Atualmente, a adsorção na interface líquido/ sólido é amplamente aplicada na indústria de petróleo, na proteção ambiental e em muitos processos de engenharia. Além disso, este processo torna a estabilidade de sistemas coloidais possíveis e inicia muitos processos biológicos e industriais. Ultimamente, adsorção de soluções tem sido mais frequentemente usado para investigar a molhabilidade e detergência e para medir os ângulos de contato de sólidos em pó e porosos (DABROWSKI & JARONIEC, (1987).

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

De acordo com Ruthven (1984), embora o processo de adsorção seja descrito como ocorrendo em uma sequência de etapas, na prática, as etapas poderão ocorrer simultaneamente em diferentes partes do adsorvente desde que as condições não são uniformes em todo. Geralmente, as concentrações são mais elevadas na superfície exterior do adsorvente do que no centro, pelo menos até que tenham sido estabelecidas as condições de equilíbrio.

A adsorção é usada como uma operação de separação de misturas cujos componentes apresentam propriedades físicas semelhantes (solubilidade, volatilidade, etc.), cuja concentração é muito baixa. Operações como a destilação e a extração não são adequadas para separar estas misturas por causa das exigências de elevada energia para ebulir (na destilação) ou recuperar o solvente, no caso da extração. Geralmente, os valores de calor de adsorção são muito mais baixos. Assim, os custos energéticos são reduzidos em comparação com estes métodos convencionais. Esta é a razão pela qual a adsorção é atualmente uma das alternativas mais utilizadas para a eliminação de contaminantes em correntes gasosas e líquidas, a secagem de ar e líquidos orgânicos, ou a purificação de produtos bioquímicos (CALVO & COCERO, 2009).

Qualquer aplicação potencial da adsorção deve ser considerada junto com alternativas como a destilação, absorção e extração líquido-líquido. Cada processo de separação explora uma diferença entre as propriedades dos componentes a ser separado. Na destilação é a volatilidade. Na absorção, é a solubilidade. Na extração, é o coeficiente de distribuição. A separação por adsorção depende, sobretudo, de um componente ser mais, facilmente, adsorvido do que outro. A seleção de um processo adequado pode depender da facilidade com que os componentes separados podem ser recuperados (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; MANCIO, 2015).

3.8.2 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações

relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (MELO *et al.*, 2014). A distribuição do adsorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. A capacidade de adsorção está ligada diretamente ao equilíbrio, e a resistência à difusão ligada à cinética (RUTHVEN, 1995; KAREN, 2015).

O equilíbrio da adsorção é uma importante informação para a compreensão de um processo de adsorção. Não importa como muitos dos componentes estão presentes no sistema, o equilíbrio de adsorção de componentes puros, é essencial para a compreensão de como os componentes podem ser acomodadas pelo adsorvente sólido. Esta informação pode ser utilizada no estudo da cinética de adsorção de um único componente, bom como no equilíbrio da adsorção e na cinética de adsorção de sistemas multicomponentes (SUZUKI, 1990).

Para toda concentração de adsorvato existe um estado de equilíbrio de adsorção, similar ao equilíbrio entre condensação e evaporação. Quanto maior a concentração de adsorvato em solução, maior é a adsorção. Para toda temperatura, também existe um estado de equilíbrio. Quanto maior a temperatura, menor o processo de adsorção física. O efeito da temperatura na adsorção física obedece ao princípio de Le Chatelier-Braun sendo favorecido pela remoção de calor (VOYUTSKY, 1978; KAREN, 2015).

Segundo Suzuki (1990), em operações práticas, a capacidade máxima de adsorvente não pode ser totalmente utilizado por causa dos efeitos de transferência de massa envolvidos no processo real de contato fluido-sólido. Para estimar a capacidade de adsorção prática ou dinâmica, no entanto, é essencial, antes de tudo, ter informações sobre equilíbrio de adsorção. E em seguida, análises cinéticas são conduzidas com base na taxa, dependendo dos tipos de processos de contato.

Os principais fatores que influenciam o equilíbrio de adsorção são a estrutura porosa do sólido, sua heterogeneidade e suas propriedades químicas superficiais. O fenômeno de adsorção também depende das diferenças entre as propriedades químicas do solvente e adsorvato (ARAÚJO *et al.*, 2009).

3.8.3 Cinética de Adsorção

O aspecto cinético fornece informações sobre a velocidade de adsorção. Esta velocidade

depende do tamanho e estrutura da molécula do adsorvato, natureza e porosidade do adsorvente e sistema experimental. Depende ainda do transporte do adsorvato a partir da solução até a superfície do adsorvente, podendo esta etapa ser controlada pelo processo de difusão (FREITAS, 2005; KAREN, 2015).

A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- a) Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- b) Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- c) Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- d) Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (Co) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (Ce ,em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q, em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus Ce.

Os modelos cinéticos envolvem a relação da concentração do adsorbato com o tempo de agitação. A concentração do adsorvato em solução decresce com o tempo, até alcançar um valor constante, neste ponto, a quantidade do adsorvato que está sendo adsorvida pelo adsorvente encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está se desorvendo. O tempo requerido para alcançar este estágio é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade do adsorvato retido neste tempo reflete a capacidade de adsorção no equilíbrio em condições de operação estabelecidas. A massa de adsorvato retido por unidade de massa de matéria adsorvente (qt) no tempo t (mg g-1), obtida em reatores batelada é calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação 1 (DABROWSKI, 2002; BRUNO, 2008).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que :

qt: capacidade de adsorção;

Co: concentração inicial do adsorvato;

Ct: concentração do adsorvato no equilíbrio;

V: volume da solução;

m: massa do adsorvente.

De acordo com Nevskaja *et al.* (1999), a necessidade por desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples, tem movido a pesquisa de expressões empíricas que apresentem a capacidade de ajustar os resultados experimentais. Dentre os vários modelos cinéticos e de isotermas estudados na literatura, dois modelos cinéticos lineares serão estudados aplicados no presente trabalho o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os modelos de isotermas de adsorção serão as isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.8.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela Equação 2.1. Assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira-ordem, para a adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido (HO & McKAY, 1998, OZTURK & KAVAC, 2005; BRUNO, 2008; KAREN, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde: k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Realizando a integração e fazendo a aplicação das condições de contorno $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ tem-se a forma linearizada conforme apresentada na Equação 2.2 (MANCIO, 2015).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} \times t \quad (\text{Equação 2.2})$$

onde, q_e e q_t representam as quantidades de ácidos acético adsorvidos (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção ($1/\text{min}$).

3.8.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. O modelo considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Diferentemente do modelo de Lagergren, o modelo de Ho e Mckay provavelmente prevê o comportamento cinético em toda a extensão do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo (AHMAD *et al.*, 2005).

Baseada na adsorção de equilíbrio, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 3 (AKSU, 2001 e GULNAZ *et al.*, 2005; MANCIO, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Aplicando a integração, temos o modelo apresentado na Equação 4.

$$\frac{(1)}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{Equação 4})$$

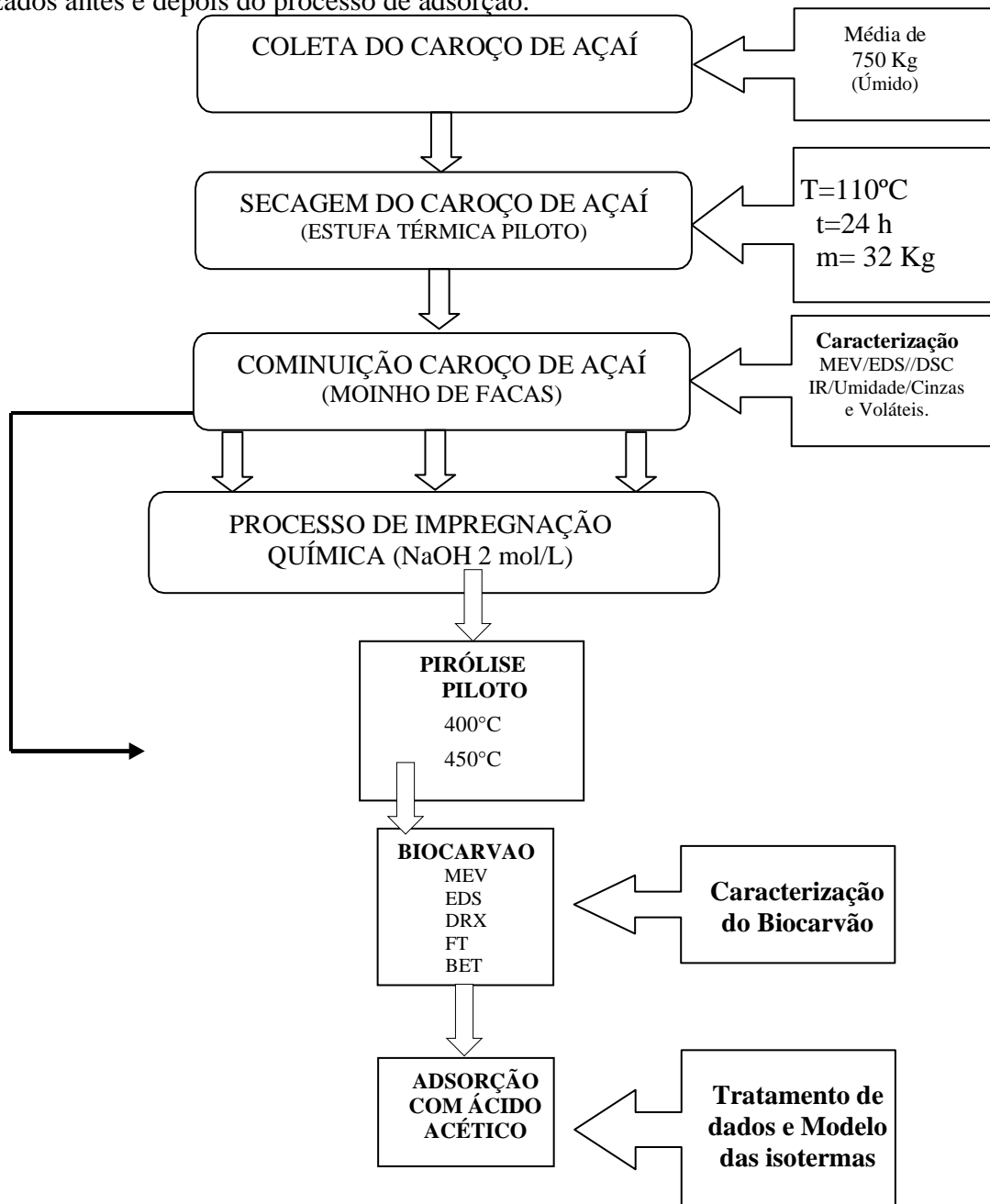
Reordenando a Equação 4, o modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 5 abaixo:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{Equação 5})$$

Em que, K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem na ordem de (g/mg.min), q_e e q_t são as capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. Os valores das constantes K_2 e q_e podem ser calculados a partir da reta do gráfico de (t/ q_t) versus t .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico do trabalho serão apresentados os processos reacionais, que mostram através do fluxograma a baixo como foi desenvolvido o trabalho e as análises que foram realizados antes e depois do processo de adsorção.



4.1 MATÉRIA PRIMA

No Processo de Pirólise foi utilizado como matéria prima sementes de açaí, subproduto obtido na operação de despulpamento do fruto. As sementes foram coletadas em estabelecimentos que comercializam o fruto, localizados no Bairro do Guamá, município Belém-PA. Vale ressaltar que as sementes foram retiradas de um ambiente aberto onde estão perceptíveis a umidade, devido o seu descarte incorreto, uma vez que, as mesmas apresentavam-se mal acondicionadas, conforme mostrado na Figura 15. Com isso foi necessário a realização do processo de Secagem, para separar a água remanescente de umidade das sementes, em virtude do excesso umidade desfavocer o Processo de Pirólise.



Figura 15 – Acondicionamento das sementes.

Fonte: Autor, 2022.

4.2. PROCESSO DE PRÉ TRATAMENTO DA SEMENTE DE AÇAÍ

4.2.1 Processo de Secagem

Após a coleta da matéria prima foram pesados 750 kg de sementes (úmidas) e separados em cinco cargas de 150 kg para serem submetidas ao processo de secagem, o mesmo foi realizado em uma estufa térmica piloto com recirculação de ar e controle analógico de temperatura SOC. FABBE. Ltda, MOD.170 (Figura 4.3), a 110 °C por um período de 24 horas, no Laboratório de Separações Térmicas (THERMITEK/FEQ/ITEC/UFGA), com o objetivo de reduzir o teor de umidade das sementes de açaí. O cálculo do teor de umidade foi realizado a partir da Equação 6.

$$U (\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

U = umidade (%);

M_f = massa final (sementes após o processo de secagem) (kg);

M_i = massa inicial (sementes úmidas) (kg).



Figura 16 -Estufa térmica com recirculação de ar (Processo de Secagem).

Fonte: CASTRO, 2019.

4.2.2 Processo de Cominuição

Após o processo de secagem realizou-se o Processo de Cominuição para duas cargas de sementes com auxílio de um moinho de facas modelo TRAPP TRF 600 (Figura 17). Para a primeira carga (50 kg) utilizou-se uma peneira de cominuição com diâmetro de abertura de 0,8 mm para realizar a primeira cominuição do material, após a primeira cominuição foi utilizado a peneira de 5 mm na Usina de Materiais da Faculdade de Engenharia Química (USIMAT/FEQ/ITEC/UFPA). Depois da cominuição via peneiramento foi retirado o excesso de fibra presente no material. Com isso calculou-se o rendimento do Processo de Cominuição por meio da Equação 7.

$$R (\%) = \frac{M_f}{M_{ipc}} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

R = Rendimento (%);

M_f = massa final (sementes cominuídas e secas em kg);

M_{ipc} = massa inicial (sementes in natura e secas em kg).



Figura 17 - Moinho de facas (Processo de Cominição).
Fonte: CASTRO, 2019.

4.3 PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO QUÍMICA

Os processos de impregnação química nas sementes de açaí foi realizado em quantidades de massas correspondentes a escala piloto dos experimentos de Pirólise realizados. Diante desse aspecto, para cada batelada impregnaram-se, com solução aquosa $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH), utilizou-se 32 kg de amostra cominuída para o processo de impregnação. A proporção (m/v) de sementes em solução utilizada foi de (1:2), respectivamente, ou seja, o volume da solução de NaOH era o dobro da massa de sementes. E para os experimentos em escala piloto foi utilizado soda cáustica comercial em escamas (UNIPAR CARBOCLORO; Pureza: 95,5%).

O processo de impregnação piloto (32 kg de amostra cominuída e 64 L de solução NaOH) foi realizado no Laboratório de Separações Térmicas (THERMITEK/FEQ/ITEC/UFPA) com o auxílio de um agitador mecânico piloto com com impelidor hélice marítima e capacidade de 110 L (Figura 18), a temperatura ambiente e pressão atmosférica, e uma velocidade de agitação de 1000 RPM.



Figura 18 - Agitador Mecânico para o experimento em escala piloto.
Fonte: Castro, 2019.

Após o período de tempo de 2 horas de impregnações das sementes de açaí, as fases foram separadas através do Processo de Filtração simples realizado com auxílio de um funil de filtração e de um meio filtrante poroso (Papel de Filtro Qualitativo 24,0 Ø; Marca: J. PROLAB) com as seguintes especificações técnicas: Gramatura: 80 g/m²; Espessura: 205µm; Cinza: 0,5%; Poros: 14 µm, onde se removeu o excesso da fase aquosa. Em seguida, foram submetidas a um novo processo de secagem a 100 °C ± 5 °C por um período de 24 horas para a retirada da umidade remanescente e a fase sólida para posterior realização do Processo de Pirólise.

4.4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS SEMENTES DE AÇAÍ

A obtenção das características das sementes de açaí foram realizadas após o processo de secagem. Com isso, realizou-se as análises imediatas (Umidade, Cinzas, Voláteis e Carbono Fixo) a partir da coleta de amostragem das sementes previamente secas. Os procedimentos utilizados, foram realizados segundo as Normas ASTM D 3173-87, ASTM D 3174-04 e ASTM D 3175-04 respectivamente. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Separações Térmicas (THERMITEK/FEQ/ITEC/UFPA).

4.1.1 Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada em estufa (DELEO, Modelo 3) a 105 ± 5 °C, até peso constante, de acordo com método ASTM D 3173 (1993).

4.4.2 Voláteis

A determinação do teor de voláteis foi realizada de acordo com a norma ASTM D 3175-07 (1993), as quais foram adaptadas para análise em forno mufla (EDG, MICRO PROCESSADO 3000 10P). As amostras foram inseridas no forno mufla a 950 ± 10 °C com o tempo de 10 minutos.

4.4.3 Cinzas

A determinação de cinzas foi realizada por incineração da amostra em forno mufla (EDG, MICRO PROCESSADO 3000 10P) por um tempo determinado em 6 horas a 650 ± 10 °C, de acordo com a norma ASTM D 3174-04 (1993).

4.4.4 Carbono Fixo

A determinação de carbono fixo foi realizada de acordo com método ASTM D3172- 89 (1993). O teor de carbono fixo é uma medida indireta, sendo calculado de acordo com a Equação 8.

Carbono Fixo [%] = 100 – (% *umidade* + % *cinzas* + % *materiais voláteis*) (Equação 8)

4.4.5 Poder Calorífico Superior

O poder calorífico, em MJ/kg, do caroço de açaí foi estimado a partir da correlação de Parikh; Channiwala e Ghosal (2005) (Equação 9) para biomassas carbonáceas sólidas.

$$PCS = (0,3536 TCF) + (0,1559 TMV) - (0,0078 CZ) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

TCF = Teor de Carbono Fixo;

TMV = Teor de Materiais Voláteis;

CZ=Teor de Cinzas.

4.5 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MORFOLÓGICA DAS SEMENTES DE AÇAÍ E BIOCARVÃO.

Para a caracterização físico-química e morfológica das sementes submetidas aos processos (sementes in natura e sementes impregnadas com NaOH) realizaram-se as análises: de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) na Central de Análises Químicas do Grupo de Pesquisa Química Aplicada e Tecnologia (CQAT/EST/UEA) para avaliar as ligações químicas (grupos funcionais) presentes nas amostras; e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no Laboratório de Materiais do IME (LAMAT/DEM/IME) para investigar a degradação térmica das amostras; e de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) no Laboratório de Microscopia da seção de Engenharia de Materiais do IME-RJ (LA/DEM/IME) para observar a estrutura morfológica das sementes. Essas análises foram realizadas para verificar a modificação físico-química e estrutural das matérias primas após serem realizados os processos de pirólises.

4.5.1 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity-1S com acessório ATR8000 acoplado. O espectro foi obtido por reflexão total atenuada horizontal com prisma de ZnSe com 64 varreduras. Com auxílio do banco de dados contendo os espectros padrão de substâncias (biblioteca) do software LabSolution Manager, comparou-se os espectros referenciados com os obtidos das amostras das

sementes de açaí. Para a análise, micropartículas das amostras foram aplicadas na cavidade do feixe infravermelho do acessório e executou-se a leitura no software LabSolutions IR. A faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O preparo das amostras para as análises de MEV/EDS foi realizado a partir do processo de metalização com recobrimento de platina (Pt) com o objetivo revestir as amostras com uma fina camada metal condutivo. A espessura de filme de recobrimento foi de 17,62 nm a uma taxa de pulverização de 0,09 nm/s, sob ação de vácuo. Esse processo foi executado no dispositivo de revestimento a alto vácuo Leica EM ACE600.

Após o processo de metalização, os spindles com as amostras foram introduzidos na câmara de captura de imagens. Dessa forma, foram capturadas imagens com magnitudes 1000x a 5000x, com tensão de aceleração de 15 kV e 20 kV, nas escalas de 100 μm a 20 μm , sob ação vácuo. Em seguida, foram realizadas as leituras de EDS, com auxílio do Software QUANTAX EDS. O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio FEI modelo Quanta FEG250 equipado com detector cátodo de luminescência CENTAURU e detector de estado sólido de BRUKER (EBSD) para quantificação dos elementos químicos contidos nas amostras por EDS.

4.5.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX)

A análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX) foi realizada no equipamento Espectrômetro PANalytical, de modelo EPSILON 3XL, aplicando-se uma tensão máxima de 50Kv e corrente máxima de 3mA sob atmosfera de gás hélio à pressão de 10 atm. Os dados foram analisados via o *software IQ+*, sendo o resultado normalizado para 100%. Dessa forma, verificou-se a influência do processo de impregnação das sementes de açaí na composição química do biocarvão obtido via Craqueamento em comparação com o biocarvão obtido do Craqueamento das sementes do caroço de açaí in natura.

4.5.4 Análise Textural B.E.T

As propriedades texturais do biocarvão foi determinada pela técnica de fissorção de nitrogênio à

temperatura de -196°C . A área superficial, o tamanho dos poros formados e o volume dos poros foram determinados pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), em que foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . A análise foi realizada utilizando um analisador de área superficial e porosidade, modelo ASAP 2420 da Micrometrics. As amostras tiveram um pré-tratamento, foi realizado primeiro a secagem do material a temperatura de 150°C por 2 horas para eliminar a água adsorvida. Dessa forma, verificou-se a influência da impregnação e da temperatura de processo quanto a estrutura do biocarvão produzido via Pirólise.

4.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para obter as isotermas de adsorção, utilizou-se 10 mL das soluções de adsorbato na concentração 1% v/v, a qual permaneceu em contato com o material adsorvente ($\approx 0,1$ g), sob agitação magnética, por um período de 3 minutos. Após o tempo definido, as misturas foram filtradas para obtenção da sua acidez por meio de titulometria com soluções padronizadas de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol.L^{-1} . Para a obtenção das cinéticas de adsorção, utilizou-se 10 mL de ácido acético a 3 mg/mL em diferentes intervalos de tempo: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 segundos; os quais permaneceram em contato com o material adsorvente ($\approx 0,1$ g). Decorridos os tempos, as misturas foram filtradas para obtenção da sua acidez por meio de titulometria com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol.L^{-1} . Os material adsorvente foram os biocarvões do caroço de açaí in natura e impregnado quimicamente na temperatura de 400°C e 450°C .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SECAGEM, COMINUIÇÃO, PENEIRAMENTO E IMPREGNAÇÃO QUÍMICA.

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos calculos de rendimentos dos processos de pré-tratamento, na Tabela 3 é mostrado os resultados do rendimento do processo de Secagem, Cominuição e Peneiramento, assim como os processos de pré-tratamento, antes do processo de produção de carvão ativado, via craqueamento térmico. Com os resultados demonstrados, observa-se que a materia prima coletada apresenta 41,8% de umidade na sua composição. Essa quantidade pode ser atribuída ao processo de armazenamento inapropriado e do processo de despulpamento que ocorre a utilização de água pra extrair a polpa do fruto.

Tabela 3- Dados do processo de Secagem, Cominuição e Peneiramento.

Dados	Secagem	Cominuição	Peneiramento	η Total
Massa Inicial (kg)	150	88,38	83,38	150
Massa Final (kg)	88,38	83,38	70,26	70,26
Rendimento (%)	58,92	94,34	84,26	46,84
Umidade (%)	41,08	-	-	-

Fonte : Castro, 2019.

Após os pré-tratamentos do processo de secagem para fazer a retirada da umidade, perdas de processo de cominuição e peneiramento que é o processo de separação das fibras remanescentes dos processos de cominuição. O rendimento total do pré-tratamento é de 46,84%, esses processos são de suma importância para favorecer e melhorar os rendimentos de craqueamento térmico.

Esse processo de pré-tratamento, fez-se necessário para evitar componentes indesejáveis, melhorando assim a obtenção dos produtos no processo de craqueamento térmico e termo-catalítico, uma vez que a presença de umidade e materiais fibrosos prejudicam o craqueamento. E com a cominuição da semente, temos um aumento da área de contato entre a amostra e a superfície interna do reator batelada, melhorando sua área de contato e com isso aumentando a eficiência da troca de calor, o que nos dá uma uniformidade na queima do material.

Após o pré-tratamento, foi realizado a impregnação química como mostra a Figura 19a, para fazer a verificação em termos de rendimento e qualidade dos produtos obtidos via craqueamento térmico e termo-catalítico, com o tratamento químico, foi evidenciado a modificação do aspecto da semente do açaí, apresentando um aspecto escuro como pode ser evidenciado na Figura 19b. Segundo estudos de LEÃO (2012), o tratamento com hidróxido

de sódio em componentes lignocelulósicos acarreta diretamente na redução da hemicelulose e lignina da estrutura por meio da ativação das hidroxilas da celulose.



Figura 19 - a) Processo de impregnação química sob agitação mecânica e b) Aspecto da semente de açai após a impregnação.

Fonte: Autor, 2022

5.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS SEMENTES

A Tabela 4 demonstra os resultados das características físicas das sementes do açai in natura, essas análises servem como parâmetro para a escolha da matéria prima lignocelulósica para os fins do trabalho. As análises foram umidade, teor de materiais voláteis, teor de cinzas, carbono fixo e Poder calorífico superior após o processo de secagem em estufa a 105°C.

Tabela 4 – Características Física das Sementes de Açai in natura

Análises	Semente in natura	ALVES (2019)	RAMBO (2013)
Umidade (%)	12,45	8,11	13,27
Teor de Materiais Voláteis (%)	85,98	81,50	80,77
Teor de Cinzas (%)	0,42	1,29	0,69
Carbono Fixo (%)	1,15	17,21	18,50
Poder Calorífico Superior (MJ/mg)	13,81	18,78	18,60

Fonte: Castro, 2019.

A partir dos resultados expostos na Tabela 4, podemos avaliar se os valores das análises estão em consonância com os resultados obtidos na literatura. Como verifica-se a umidade está próxima do valor obtido por RAMBO (2013) com 12,45%, porém, vê-se um aumento significativo quando comparado com ALVES (2019) de 53,51%, tal diferença pode ser explicada devido os autores utilizarem deferentes espécies do fruto e também pela forma como esses frutos foram armazenados após o despulpamento. O teor de materiais voláteis estão próximos dos encontrados na literatura e estudados por RAMBO (2013) e ALVES (2019). O teor de cinzas apresentou valor mais baixo do que o encontrado na literatura o que é satisfatório para o processo de pirólise, segundo (CASTRO, 2019 e RAMBO 2013) elevados teores de cinzas podem

ocasionar problemas em reações de craqueamento e combustão de biomassas devido evidenciarem presenças de compostos inorgânicos no processo. Avaliando o resultado obtido para carbono fixo, percebe-se que os valores estão abaixo dos que foram encontrados na literatura por RAMBO (2013) e ALVES (2019), isso ocorreu devido ao seu elevado teor de materiais voláteis e o baixo teor cinzas, uma vez que, esses parâmetros influenciam diretamente nessa análise.

Diantes dos resultados analisados acima o valor de umidade torna-se significativo para o processo de craqueamento térmico, aumentando o tempo de aquecimento que favorece a produção do bio-óleo e o que está em estudo o carvão ativado. Entretanto os valores obtidos para os demais parâmetros avaliados, favorecem o processo de pirólise, no que diz respeito, a geração de produtos sólidos, líquidos e gasosos, segundo estudos de MACHADO (2013).

5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS) DA SEMENTE DE AÇAÍ.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada nas sementes de açaí in natura e semente de açaí impregnada com hidróxido de sódio, como o objetivo de verificar a morfologia da semente natural e após a processo de impregnação química e modificação da estrutura superficial da semente, a Figura 20 mostra o MEV realizado nas amostras citadas acima.

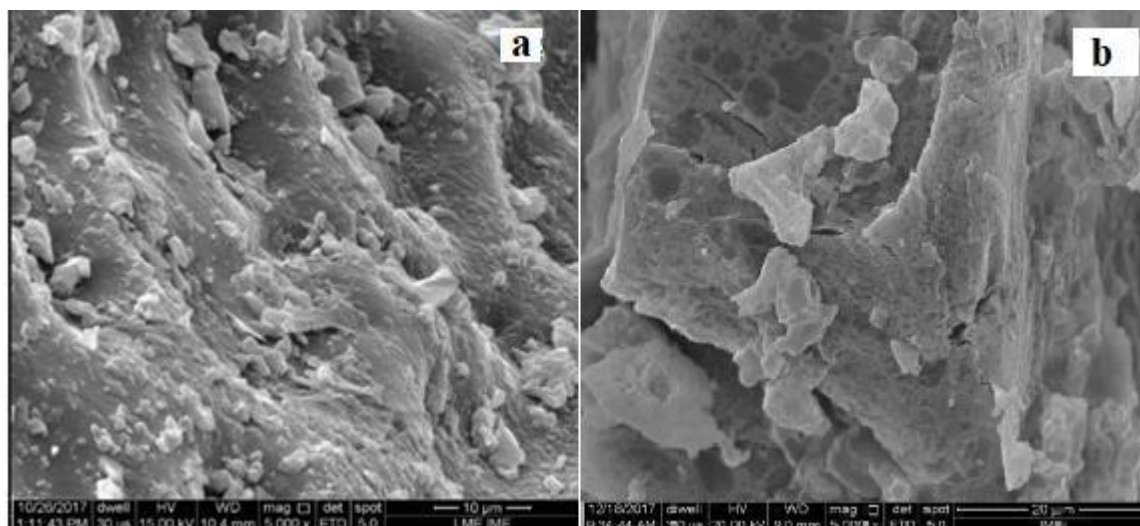


Figura 20- a) Microscopia da semente de açaí in natura aumentado 5000x. b) Microscopia da semente de açaí impregnada com NaOH aumentado 5000x.

Fonte: Autor, 2022.

Analisando o MEV das sementes de açaí in natura em comparação com o da semente impregnada quimicamente, mostra a mudança de morfologia na estrutura superficial das amostras. É perceptível na primeira imagem uma forma amorfa e homogênea com formas irregulares na sua estrutura, mostrando também uma estrutura concava e fechada, sem presença de sítios em sua estrutura. Diferente quando se faz uma análise do MEV da amostra com impregnação na qual verificamos uma mudança na estrutura morfológica, perdendo a estrutura concava e fechada, porem mais compactada, apresentando formas mais regulares, segundo o que foi estudado por

CASTRO (2019) e LEÃO (2012) essa modificação estrutural atribuída à influência do tratamento com hidróxido de sódio contribuiu na redução da hemicelulose e lignina da estrutura morfológica das sementes de açaí.

A análise química semi-quantitativa por EDS da semente do açaí in natura e impregnado, registrou os três principais elementos Carbono (C), Oxigênio (O) e Sódio (Na). A Tabela 5 mostra as porcentagens dos elementos presentes.

Tabela 5 - Análise de EDS das sementes de açaí in natura e impregnadas

Elementos Químicos	In Natura		Impregnado	
	Massa (peso%)	Massa Atômica (peso%)	Massa (peso%)	Massa Atômica (peso%)
C	79,28	83,64	55,67	64,05
O	20,71	16,36	35,29	30,51
Na	---	---	9,04	5,44
Total (%)	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: CASTRO,2019.

Realizando a análise dos resultados da Tabela 5 mostram uma diferença significativa de Carbono na estrutura do in natura em comparação com o impregnado, ocorrendo uma diminuição após o ataque químico na semente de açaí, o que pode ser explicado também pela retirada de ligninas e hemiceluloses da estrutura. O acréscimo de Oxigênio na estrutura do impregnado prejudica o processo de pirólise térmica, pois isso, dará uma instabilidade no processo de queima do material dentro do reator. A presença de hidróxido de sódio, como também foi visualizado no MEV, isso se dá devido o processo de impregnação química, o NaOH fica na estrutura superficial da semente do açaí.

Em comparação as análises realizadas por CORDEIRO (2016), verifica-se uma maior porcentagem no presente trabalho da presença de Carbono, com um aumento de quase 30% a mais, e com uma porcentagem de Oxigênio abaixo, comparando a semente de açaí in natura.

5.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DO BIOCARVÃO.

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

Com a análise do MEV, foi possível verificar a qualidade do carvão produzido via craqueamento térmico nas temperaturas de 400°C e 450°C das sementes de caroço de açaí in natura e impregnado quimicamente. As Figuras 21 e 22 representa as micrografias dos in natura e impregnado, respectivamente, as quais identificam as alterações morfológicas do produto original dos particulados sólidos a fim de avaliar as variações de temperatura e do tratamento químico com NaOH.

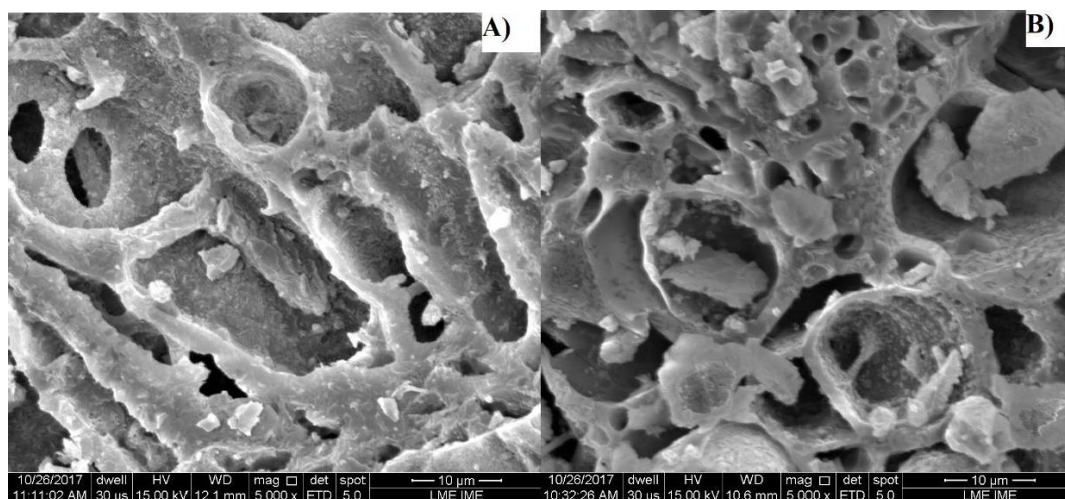


Figura 21 - Micrografias dos biocarvões in natura obtidos a 400°C (A) e 450°C (B).

Fonte: Autor, 2022

Analisando os resultados da análise de imagem do MEV para os carvões in naturas para as temperaturas de ensaio de 400°C e 450°C, verifica-se na imagem A uma diferença para o MEV da semente de açaí in natura antes do processo de pirólise, o carvão apresenta poros mais definidos em sua morfologia. Assim como verificamos na imagem B a mesma diferença após a realização do processo de pirólise a 450°C, isso é possível perceber porque a matéria prima lignocelulósica apresenta uma morfologia superficial fechada como verificamos na Figura 20.

Na Figura 21 comparando os biocarvões obtidos com temperaturas diferentes, verifica-se uma maior quantidade de poros e bem distribuídos para a temperatura de 450°C, mostrando a influência do acréscimo de 50°C na estrutura morfológica do biocarvão. A micrografia mostra estruturas superficiais constituídas por algumas células abertas e outras parcialmente fechadas ou totalmente fechadas para o biocarvão obtido a temperatura de 400°C. A estrutura superficial para 450°C apresentou células abertas e bem distribuídas, o que dá uma maior eficiência para o processo de adsorção.

A Tabela 6 mostra a análise de EDS, verifica-se que com o aumento da temperatura de processo, ocorre um aumento na quantidade de carbono e o oxigênio diminui. Os compostos identificados no ponto de análise do biocarvão estão de acordo com o visualizado em matérias orgânicas. O aumento da temperatura de 400°C para 450°C é verificado que o biocarvão sofre uma carbonização.

Tabela 6 – Análise de EDS para os biocarvões in natura.

Elementos Químicos	Biocarvão 400 °C		Biocarvão 450 °C	
	Massa (peso%)	Massa Atômica (%)	Massa (peso%)	Massa Atômica (%)
C	82,08	88,16	89,98	93,56
O	9,96	9,96	6,95	5,42
K	5,33	1,76	2,45	0,78
Al	0,24	0,11	-	-
S	-	-	0,61	0,24
Total (%)	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Castro,2019 (Modificada)

A Figura 22 mostra a análise de imagem para a matéria prima que sofreu impregnação química depois de ter passado pelo processo de pirólise a 400°C e 450°C, no MEV se observa a presença de cristais compostos por moléculas de sódio, que permaneceram no biocarvão após o processo de pirólise. Comparando-se o biocarvão produzido in natura e o impregnado quimicamente, percebe-se uma maior definição dos poros para o biocarvão que passou por tratamento químico, apresentando em sua maior parte, poros abertos com um diâmetro maior. O biocarvão apresentou uma melhor estrutura para adsorção do ensaio para o biocarvão impregnado obtido a temperatura de processo de 450°C.

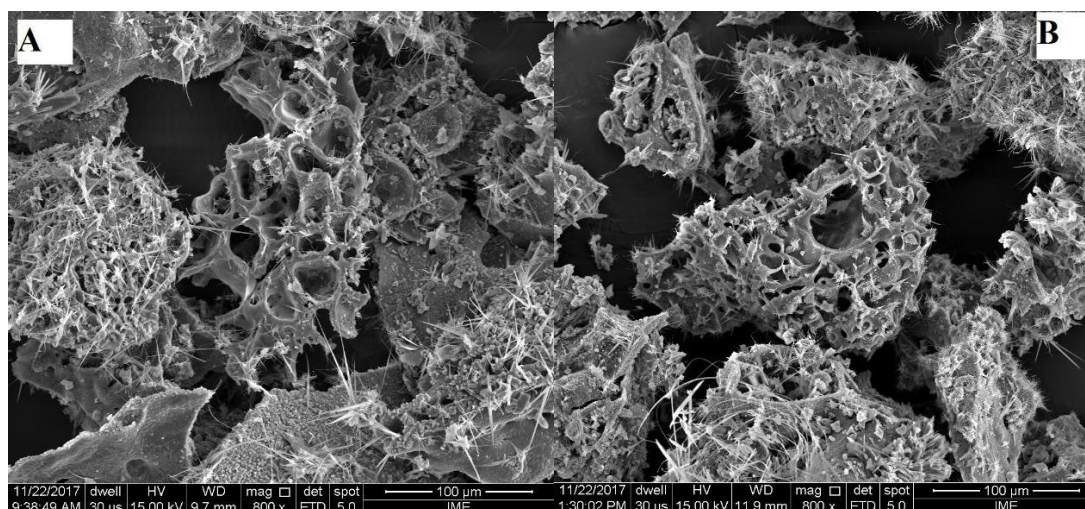


Figura 22 – Micrografias dos biocarvões impregnados quimicamente obtidos a 400°C (A) e 450°C (B).

A Tabela 7 mostra o EDS para as amostras de biocarvão modificado quimicamente, ocorreu a presença de sódio em sua estrutura, o qual diminui quando o biocarvão é produzido a temperatura de 450°C. Verificou-se também, o aumento de carbono e diminuição de oxigênio, mostrando que quando maior a temperatura do processo, maior é a carbonização da matéria prima.

Tabela 7 – Análise de EDS para biocarvões impregnados quimicamente.

Elementos Químicos	Biocarvão 400 °C		Biocarvão 450 °C	
	Massa (peso%)	Massa Atômica (%)	Massa (peso%)	Massa Atômica (%)
C	50,50	61,12	64,14	74,58
O	28,82	26,17	17,64	15,42
Na	19,29	12,19	13,94	8,48
K	1,39	0,52	4,28	1,52
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Com as análises do MEV dos biocarvões, verifica-se uma fase sólida amorfa agregada constituída por microesferas e estruturas heterogêneas com geometria que não apresentam uma uniformidade e sim uma fragmentação, mostrando que a estrutura vegetal foi drasticamente alterada pelo processo de carbonização nas temperaturas de 400°C e 450°C. De fato as temperaturas geraram alterações significativas na estrutura morfológica da semente de caroço do açaí ao destruir a estrutura celular da planta, compostas por celulose, lignina e hemicelulose.

5.4.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros identificados apresentam bandas de ligações químicas que são coerentes aos grupos funcionais de material lignocelulósicos e provenientes de reações como a de decomposições térmicas dos constituintes de celulose, hemicelulose e lignina. A Figura 23, mostra os resultados obtidos na análise de FT-IR, que corroboram com as características encontradas tanto para o carvão in natura quanto o impregnado. Encontra-se as bandas de compostos oxigenados C-O identificados entre (1260 – 1015 cm^{-1}), e dos compostos alifáticos (2956 – 2854 cm^{-1}), que estão atribuídos a composição da hemicelulose e da celulose, para todos os biocarvões foram encontrado esses grupos.

As bandas de álcool e esteres (1000 – 1260 cm^{-1}) foram encontrados para todos os carvões analisados, porém em maior quantidade e mais bem definidos para os carvões com tratamento químico. As bandas com menores transmitâncias identificaram a presença de anéis aromáticos (850 – 600 cm^{-1}) que são provenientes da lignina do processo, esse se apresentando em todos os carvões analisados.

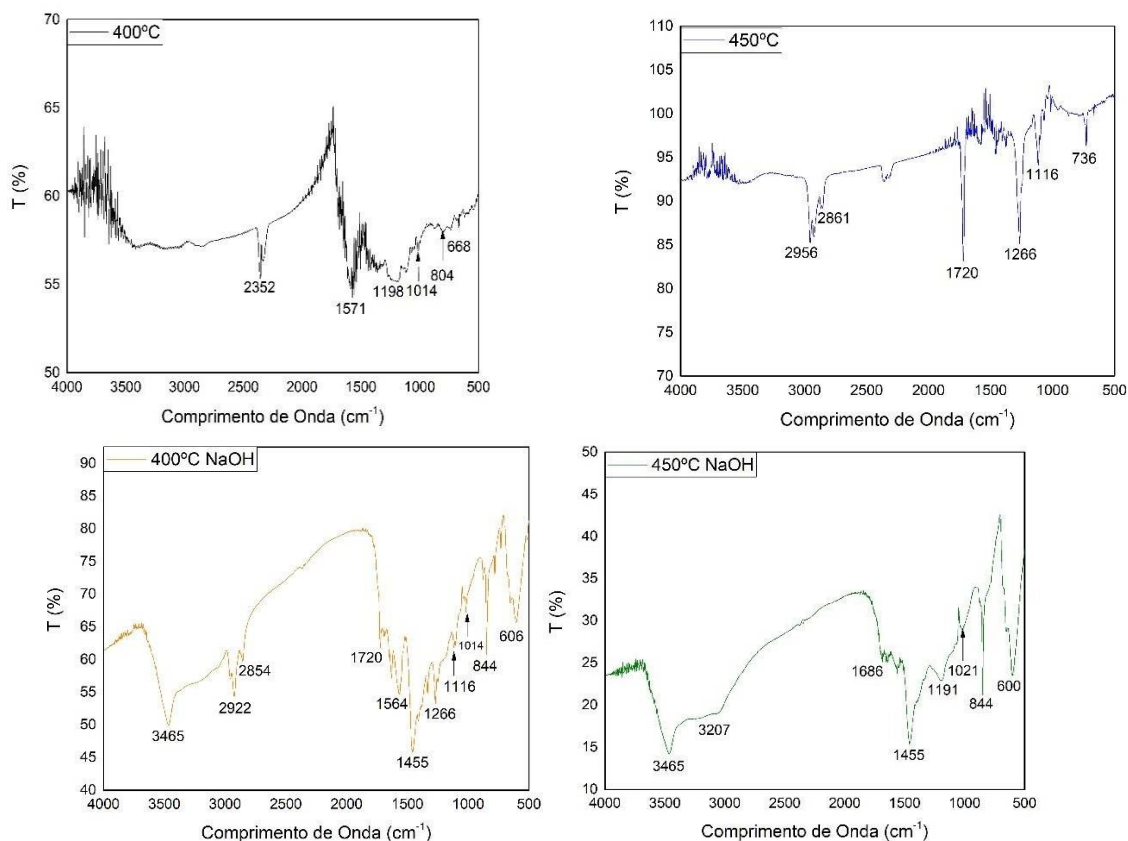


Figura 23 – FT-IR do biocarvão produzido a 400°C e 450°C in natura, 400°C e 450°C impregnado quimicamente.

5.4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX).

A análise de espectroscopia de fluorescência de raio-x pode ter dois métodos de resultado o qualitativo e o quantitativo, e se baseiam na intensidade dos raio-x característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (MELO JUNIOR, 2007). A Tabela 8 apresenta os resultados dos elementos constituintes dos biocarvões de acordo com as identificações e quantificações percentuais dos componentes químicos.

Tabela 8 – Análise de FRX dos biocarvões in natura e impregnado

Elementos Químicos	Biocarvão In Natura		Biocarvão Impregnado	
	400 °C Conc. (%)	450 °C Conc. (%)	400 °C Conc. (%)	450 °C Conc. (%)
Mg	0,366	0,406	0,244	0,190
Si	4,624	3,897	2,854	2,305
P	4,061	3,944	6,567	7,012
S	4,173	3,701	-	-
Al	-	-	1,921	2,170
Cl	4,173	4,003	4,933	4,594
K	45,247	49,207	47,096	49,980
Ca	17,608	18,871	14,438	17,995
Mn	4,874	4,642	3,860	4,652
Fe	11,604	8,841	8,605	6,483
Na	-	-	6,741	0,997
Outros	3,270	2,488	2,741	3,622
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Fonte: Castro, 2019, modificada.

Analisando a Tabela 8, verifica-se que com o processo de impregnação de NaOH na semente de açaí, ocorre a inexistência do composto químico enxofre após o processo de craqueamento. Assim como, ocorre a inexistência de alumínio no processo com a semente de açaí in natura.

A presença em alta porcentagem dos compostos potássio, cálcio e ferro são característicos de matéria prima que são provenientes de biomassa orgânica vegetal, como o do trabalho em questão. O aparecimento de sódio, ocorre devido a impregnação química que foi realizada.

Comparando-se os dados obtidos para os ensaios realizados para as matérias primas sem tratamento prévio e com o tratamento químico, após o processo de craqueamento com as respectivas temperaturas apresentadas na tabela 8, mostraram que para a maioria dos compostos não ocorre uma alteração significativa e apresentam valores aproximados.

5.4.4 Análise de B.E.T

A Figura 24 e a Tabela 9, mostram os dados obtidos na análise B.E.T dos biocarvões obtidos por craqueamento térmico do caroço de açaí nas temperaturas de 400°C e 450°C produzidos com a matéria prima in natura, no reator batelada. A análise de adsorção de gases é possível determinar a distribuição de poros, tamanho dos poros e a área superficial, o gás utilizado

foi o nitrogênio (N₂). A capacidade de N₂, aumentou conforme a relação (P/P₀) aumentou, mostrando uma capacidade máxima de quantidade adsorvida de 1,2271 cm³/g e 1,5391 cm³/g, para as temperaturas de 400°C e 450°C, respectivamente. A área superficial medida foi de 3,9871 m²/g e 4,8884 m²/g, para a menor e maior temperatura de processo respectivamente.

Tabela 9 – Análise de B.E.T para os biocarvões obtidos.

Biocarvão	Área superficial (m ² . g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ . g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)	Fonte
400 °C	3,98	1,23	1,75	Autor
450 °C	4,88	1,56	1,81	Autor
400 °C (SAIN)	3,06	0,26	0,36	CASTRO (2019)
450 °C (SAIN)	3,96	1,89	1,99	CASTRO (2019)

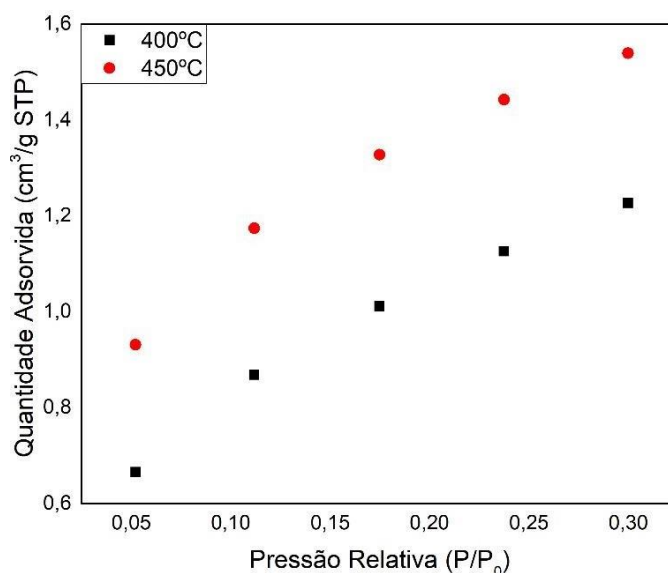


Figura 24 – Quantidade adsorvida de N₂, pelo biocarvão in natura a 400°C e 450°C.

Como verificamos na figura 24, o processo de adsorção é maior para a temperatura de 450°C, assim como podemos analisar pelos resultados que quanto maior a temperatura, maior o tamanho dos poros formados. Pela IUPAC, poros com diâmetro ou fendas com larguras menores que 2nm são classificados como microporos. Mesoporos são definidos como poros com diâmetro entre 2 e 50nm e macroporos são aqueles com larguras ou diâmetros maiores que 50nm, logo, como verificado na Tabela 9 os poros para os dois biocarvões são classificados como microporos. As análises do B.E.T, mostraram-se de acordo com os dados obtidos por CASTRO (2019), no qual verificou o tamanho dos poros para o biocarvão de caroço de açaí para as temperaturas de 400°C e 450°C, no qual obtive o valor de área superficial de 3,06 m²/g e 3,96 m²/g para as respectivas temperaturas, para os diâmetros dos poros foi possível verificar um aumento quando comparados para a temperatura de 400°C que no trabalho comparado foi encontrado o valor de 0,36nm e para o presente trabalho foi encontrado o valor de 1,71nm.

5.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.

5.5.1 Ensaios Cinéticos.

Os ensaios cinéticos foram realizados a fim de obtermos, a influência das diferenças entre o carvão impregnado e in natura, verificando a capacidade de adsorção de ácidos. Devido o ácido utilizado ser o ácido acético, logo, é possível quantificar a quantidade de ácido adsorvidos por grama de adsorvente usado, utilizando a equação 10.

$$q = \left(\frac{(I_{Ai} - I_{Af}) \times PM_s}{56} \right) \times \frac{m_s}{m_{ad}} \quad (\text{Equação 10})$$

5.5.1.1 Tempo de Equilíbrio

As Figuras 25 e 26 a seguir mostram os ensaios cinéticos, realizados utilizando a concentração de ácido acético de 1% v/v, com as amostras de carvão de caroço de açaí in natura e impregnado, nas temperaturas de 400°C e 450°C.

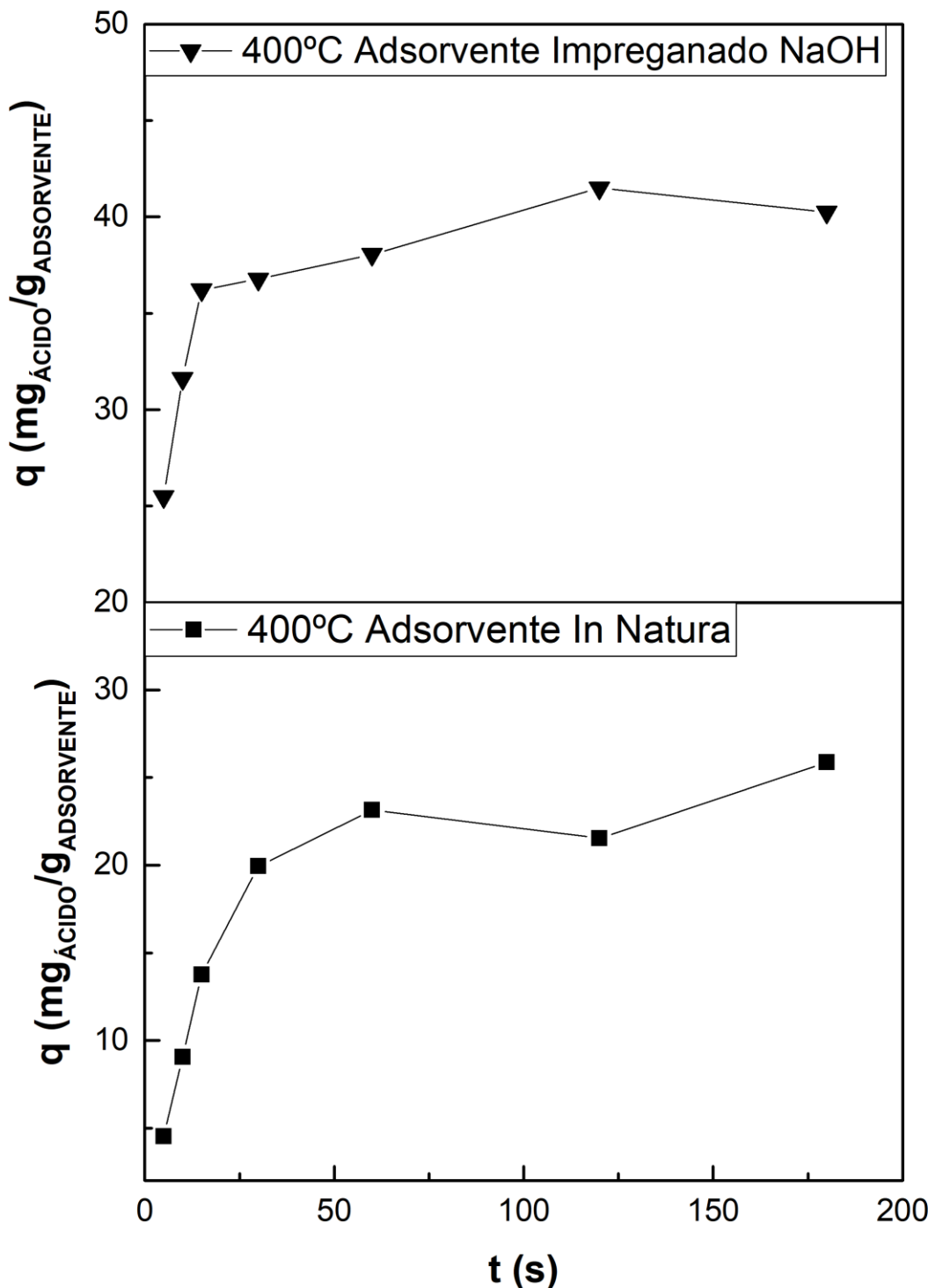


Figura 25 – Gráfico de Tempo de Equilíbrio do ensaio cinético do caroço de açaí In natura e Impregnado na temperatura de 400°C.

O gráfico da Figura 25, apresenta a adsorção de ácido acético em carvão de caroço de açaí In natura e impregnado com hidróxido de sódio (NaOH) 2M. Para esse experimento utilizamos o carvão ativado termicamente via craqueamento térmico a 400°C. Observa-se para as amostras o tempo de contato de 180 segundos se mostra suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção.

Comparando-se os dados para a adsorção do carvão de caroço de açaí in natura e impregnado, percebe-se que o material que retira em uma concentração maior o ácido da solução é o carvão impregnado com NaOH que atingiu no tempo de 120 segundos o valor de 41,50 mg ácido/g adsorvente, após esse tempo começa a ocorrer uma dessorção do ácido. Para o carvão in natura o maior valor adsorvido foi de 25,86 mg ácido/g adsorvente, para o tempo de 180 segundos, foi

verificado no ensaio que ocorreu uma queda do tempo de 60 segundos para 120 segundos, voltando a aumentar para o tempo de 180 segundos, e após isso manteve o equilíbrio, sofrendo uma dessorção.

Com o ensaio realizado, é possível verificar que os poros para o carvão impregnado quimicamente, apresentaram uma maior superfície de contato e com isso uma melhor eficiência no processo de adsorção.

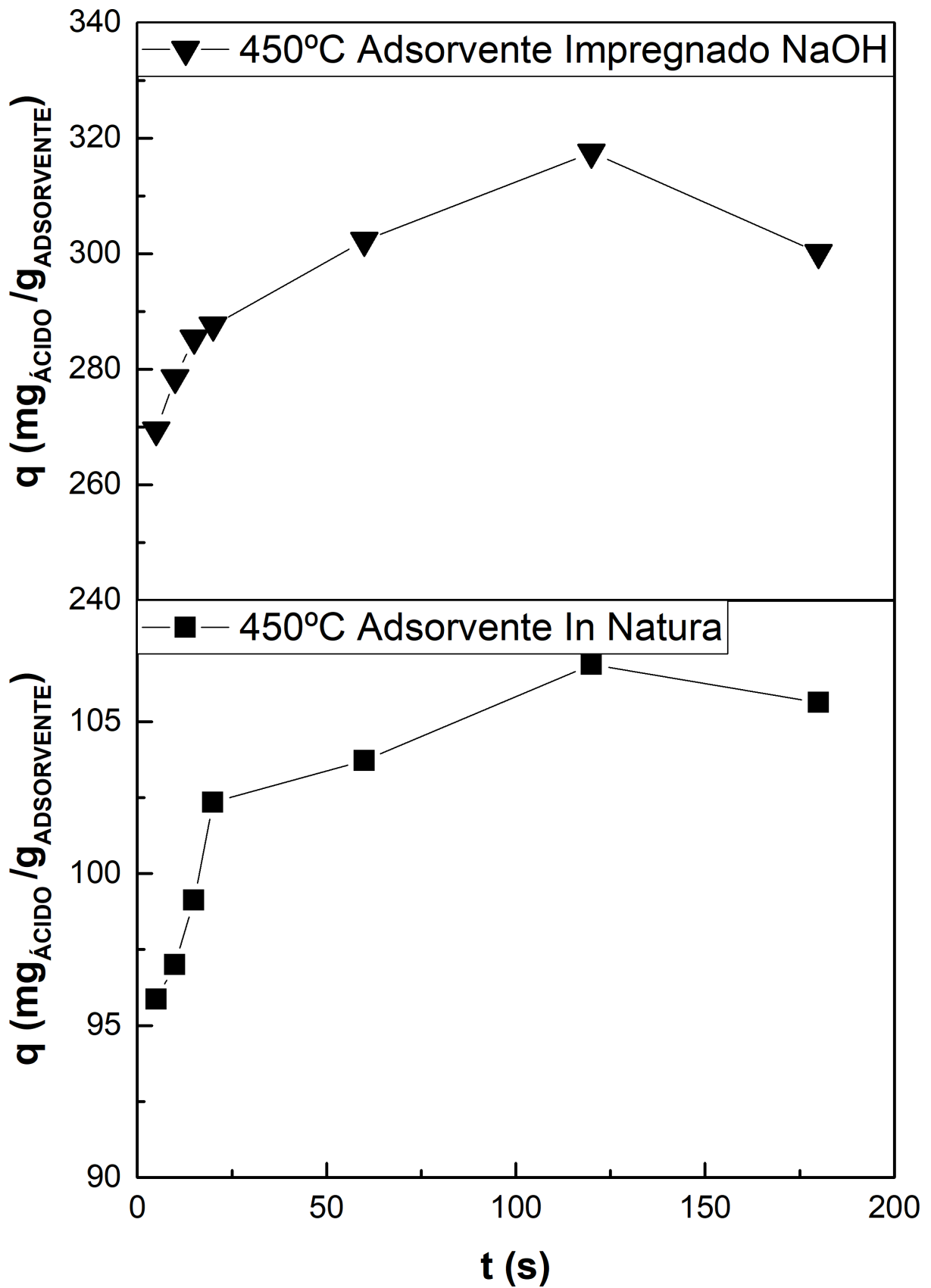


Figura 26 - Gráfico de Tempo de Equilíbrio do ensaio cinético do caroço de açúcar In natura e Impregnado na temperatura de 450°C.

O gráfico da Figura 26, apresenta o ensaio de adsorção de ácido acético com carvão de caroço de açaí in natura e impregnado quimicamente com NaOH a concentração de 2M. O material utilizado para o processo de adsorção foi com o carvão in natura e impregnado, produzido via craqueamento térmico a temperatura de 450°C. Assim como para a temperatura de 400°C, verificou-se que o tempo de contato de 180 segundos foi o suficiente para a amostra atingir o equilíbrio de adsorção.

Comparando-se os dados de adsorção para o material de carvão in natura e impregnado quimicamente, percebe-se que o carvão tratado quimicamente apresentou um processo de adsorção mais eficiente chegando a adsorver o valor máximo de 317,51 mg_{ácido}/g_{adsorvente}, para o tempo de 120 segundos, após isso ocorre um processo de dessorção do ácido. Para o carvão in natura o maior valor foi de 106,87 mg_{ácido}/g_{adsorvente}, para o tempo de contato de 120 segundos. Para o ensaio do carvão impregnado quimicamente obteve aproximadamente 197% a mais de eficiência quando comparado com a adsorção do carvão de caroço de açaí in natura.

O resultado, reforça o que ocorreu para a temperatura de 400°C, mostrando que ocorre um aumento dos poros ativos para a adsorção de ácidos, quando o material passa por um tratamento químico.

Comparando-se os estudos, com as variações de temperatura de 450°C e 400°C é possível verificar o aumento de eficiência do processo de adsorção com o aumento da temperatura de craqueamento. Com os materiais impregnados se tem uma diferença de 276 mg_{ácido}/g_{adsorvente} a mais adsorvido pelo material que foi obtido via processo de craqueamento térmico a temperatura de 450°C. Para os materiais in natura a diferença foi de 81,01 mg_{ácido}/g_{adsorvente} a mais para o material que foi obtido via craqueamento térmico a 400°C. O que mostra que com o aumento da temperatura do processo de craqueamento aumenta a capacidade de adsorção do carvão produzido considerando a materia prima utilizada no experimento.

5.6 ESTUDOS CINÉTICOS

5.6.1 Modelos Cinéticos de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem

As Figuras 27 e 28 mostram os gráficos com os ajustes dos resultados dos processos de adsorção do ácido acético com o adsorvente das sementes do açaí in natura para as temperaturas de 400°C e 450°C, para a modelagem cinética de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem e a Tabela 10 traz os parâmetros do modelo para os experimentos.

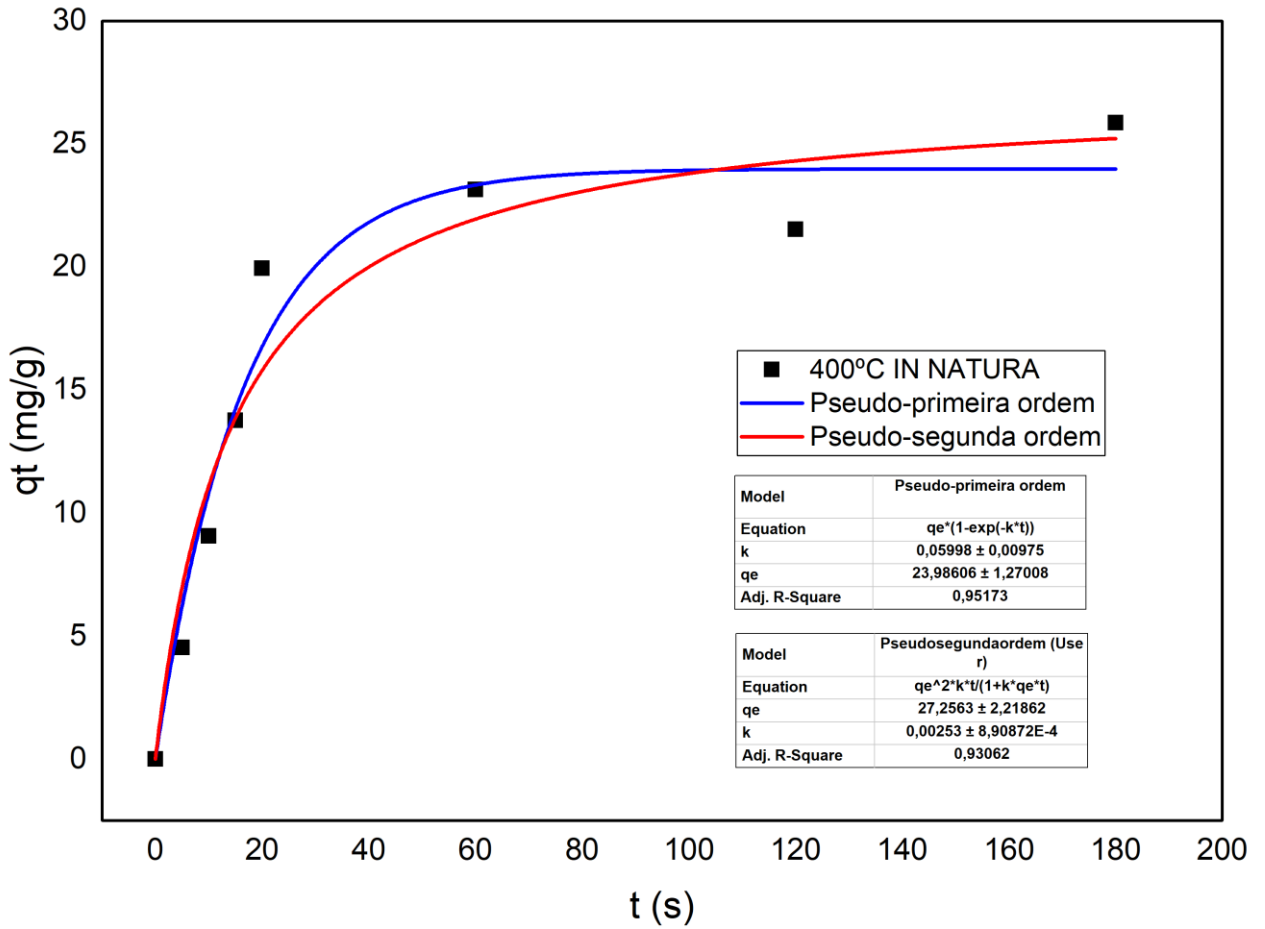


Figura 27 – Modelo de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 400°C.

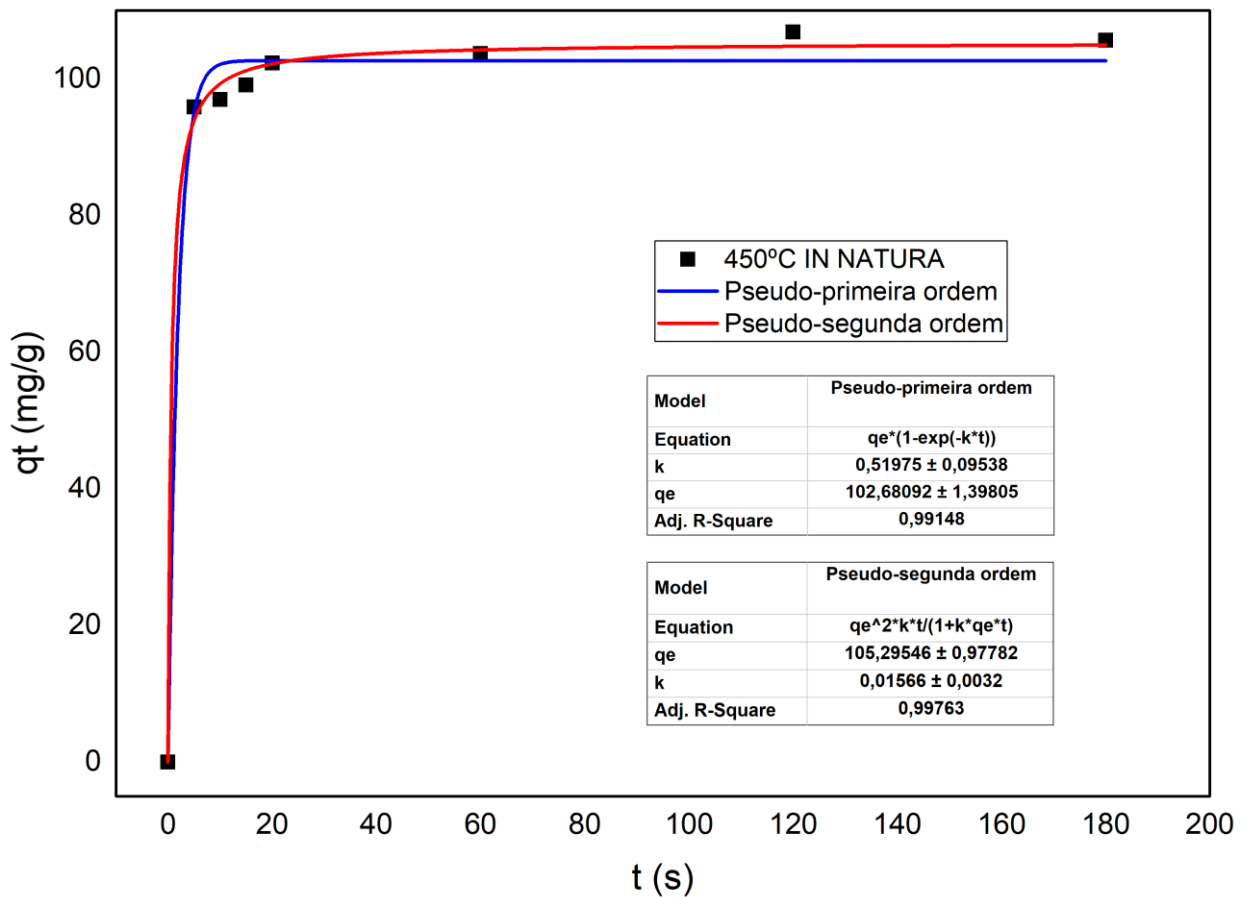


Figura 28 – Modelo de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 450°C.

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para biocarvão in natura.

Parâmetro	qe	K	R ²
Pseudo-1ª Ordem 400°C	23,98	0,059	0,951
Pseudo-2ª Ordem 400°C	27,25	0,0025	0,930
Pseudo-1ª Ordem 450°C	102,68	0,51	0,991
Pseudo-2ª Ordem 450°C	105,29	0,015	0,997

Na análise dos gráficos apresentados nas figuras 27 e 28 nos mostram que os modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e de pseudo-2ª ordem são aplicáveis ao processo de adsorção do biocarvão de sementes de açaí in natura para as temperaturas de 400°C e 450°C.

A Tabela 10 mostra os parâmetros obtidos é possível identificar como foi visto nos gráficos das figuras 25 e 26 que o equilíbrio e a capacidade de adsorção é maior para os experimentos do biocarvão obtido a 450°C, apresentando em ambos os casos capacidade de adsorção maior para os modelos de pseudo-2ª ordem. Os modelos cinéticos, ajustaram-se aos dados experimentais apresentando um ajuste melhor para os experimentos de 450°C que apresentaram R² de 0,99 para ambos os modelos. Para a temperatura de 400°C apresentaram R² de 0,95 e 0,93 respectivamente para os modelos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem, mostrando um ajuste melhor para o modelo de primeira ordem.

As Figuras 29 e 30 mostram os gráficos com os ajustes dos resultados dos processos de adsorção do ácido acético com o adsorvente das sementes do açaí impregnadas para as temperaturas de 400°C e 450°C, para a modelagem cinética de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem e a Tabela 11 traz os parâmetros do modelo para os experimentos.

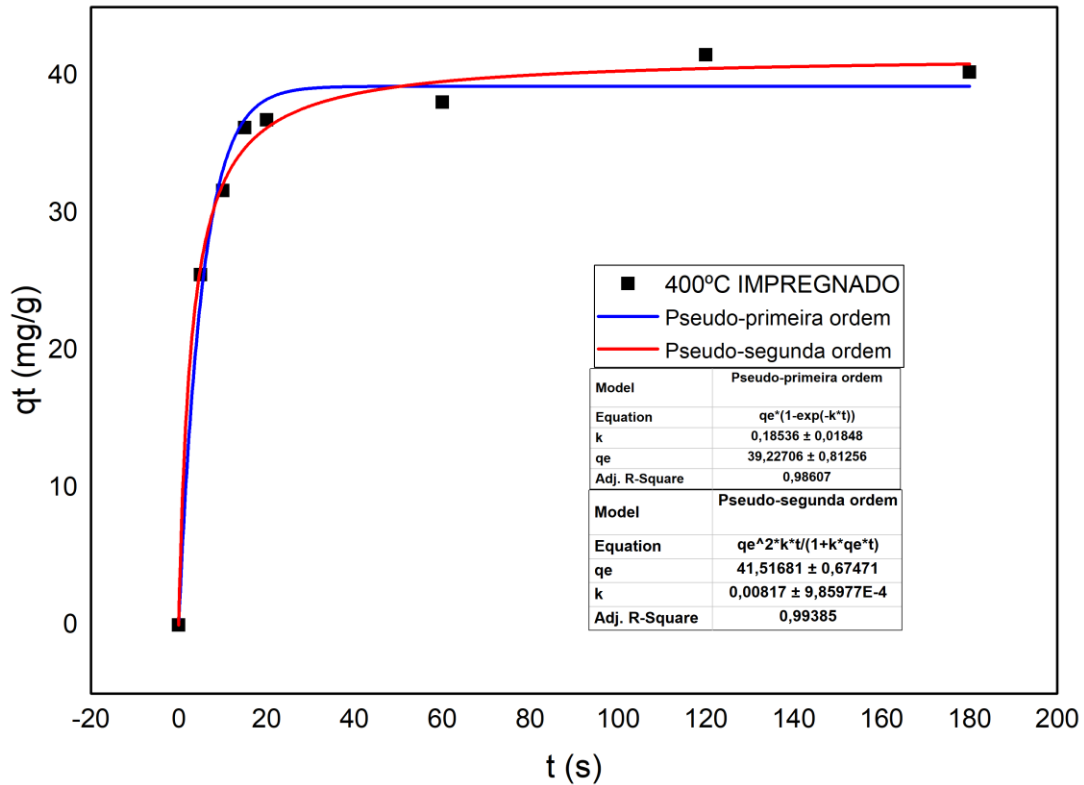


Figura 29 - Modelo cinético de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 400°C.

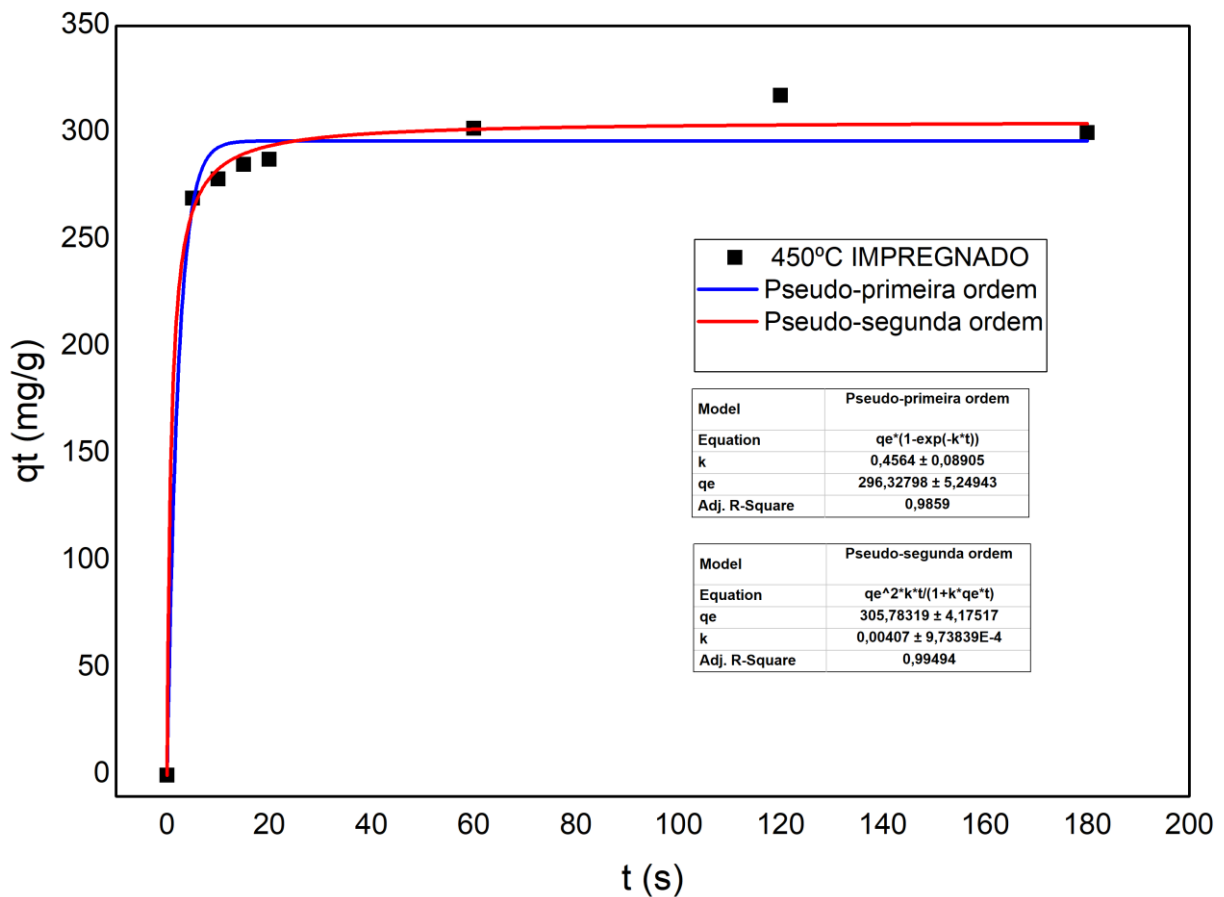


Figura 30 - Modelo cinético de Pseudo-1ª Ordem e Pseudo-2ª Ordem para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 450°C.

Tabela 11 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para biocarvão impregnado.

Parâmetro	q _e	K	R ²
Pseudo-1ª Ordem 400°C	39,22	0,185	0,986
Pseudo-2ª Ordem 400°C	41,51	0,008	0,993
Pseudo-1ª Ordem 450°C	296,32	0,45	0,985
Pseudo-2ª Ordem 450°C	305,78	0,004	0,994

Na análise dos gráficos apresentados nas Figuras 29 e 30 nos mostram que os modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e de pseudo-2ª ordem são aplicáveis ao processo de adsorção do biocarvão de sementes de açaí impregnado para as temperaturas de 400°C e 450°C.

A Tabela 11 mostra os parâmetros e o quanto as curvas se ajustaram ao experimental, percebe-se que os modelos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem se ajustaram melhor para os dados de adsorção do caroço de açaí impregnado, apresentando R² de 0,98 e 0,99, quando comparado com os dados da Tabela 10. Como foi possível verificar no tempo de equilíbrio a capacidade de adsorção calculada foi maior para os experimentos impregnados na temperatura de 450°C.

5.6.2 Modelos Cinéticos de Langmuir e Freundlich

As Figuras 31 e 32 mostram os gráficos com os ajustes dos resultados dos processos de adsorção do ácido acético com o adsorvente das sementes do açaí in natura para as temperaturas de 400°C e 450°C, para a modelagem cinética de isoterma de Langmuir e isoterma Freundlich.

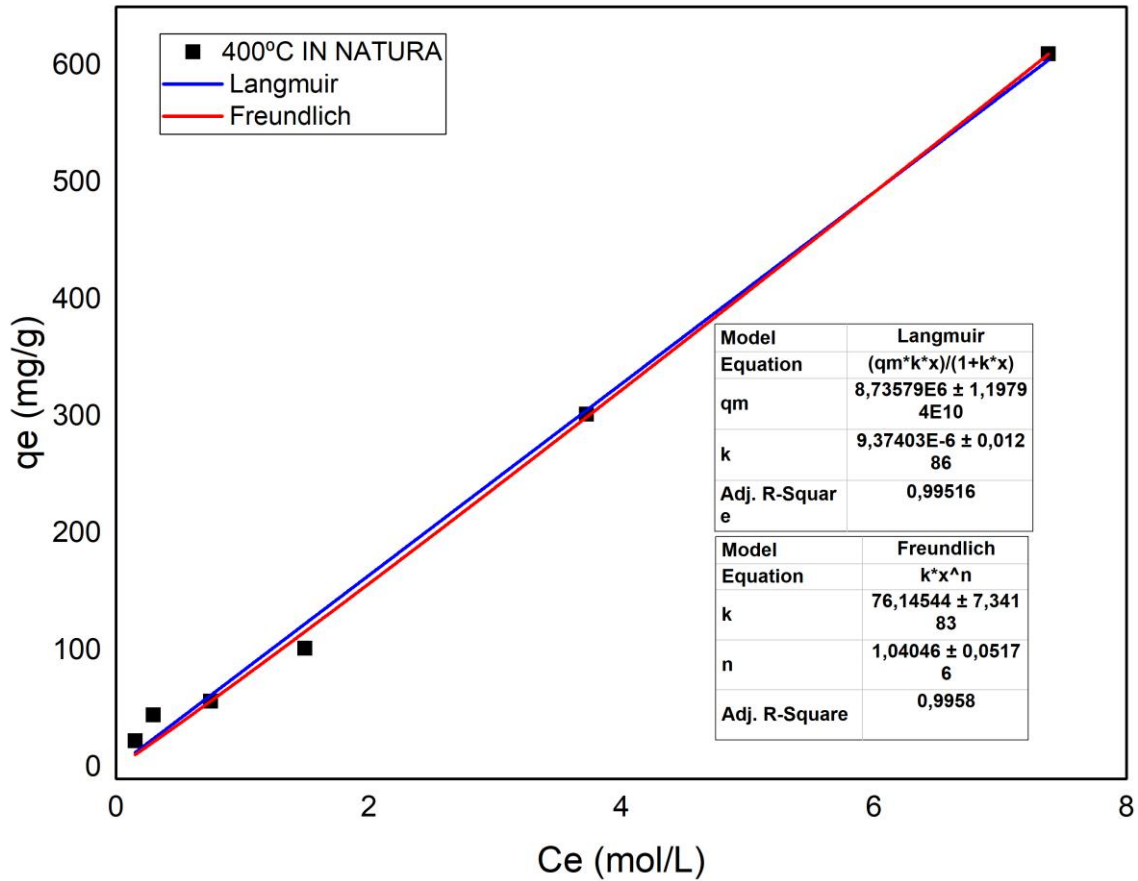


Figura 31 - Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 400°C.

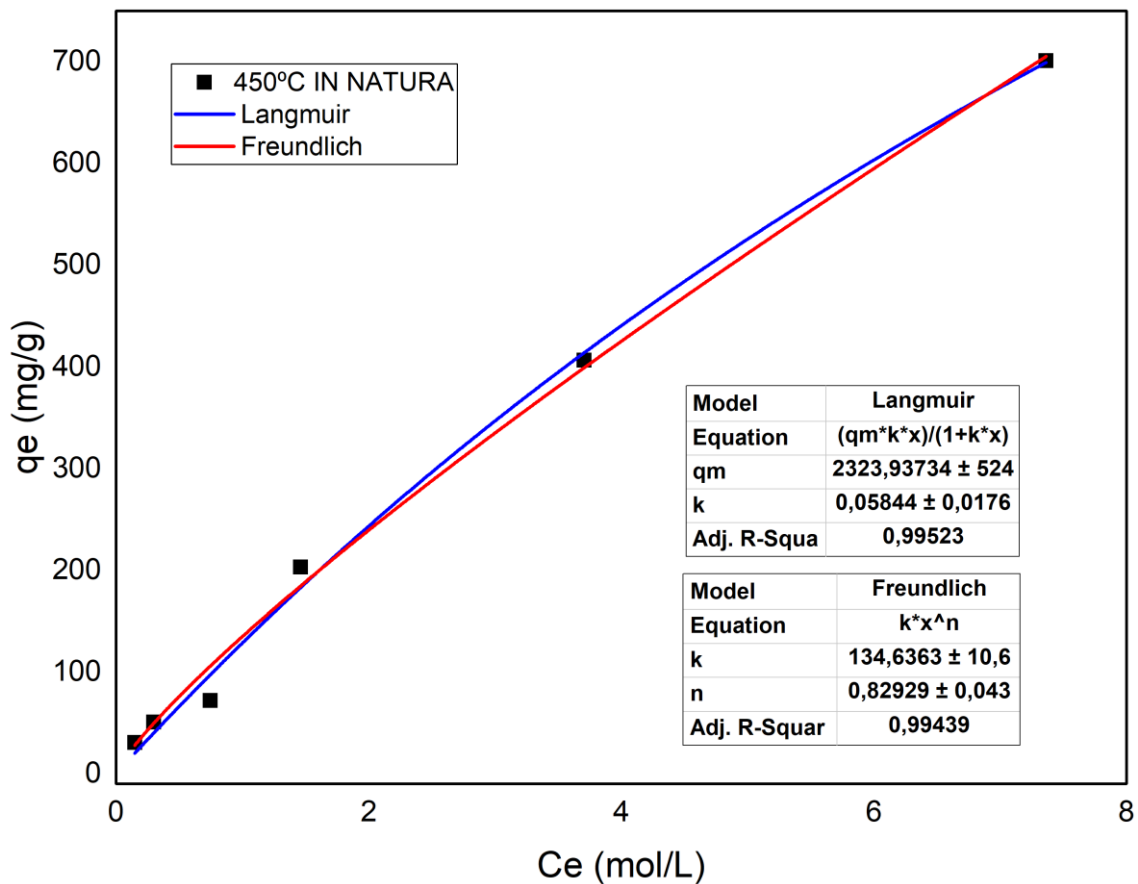


Figura 32 - Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão in natura obtido a 450°C.

Na análise dos gráficos apresentados nas Figuras 31 e 32 nos mostram que os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, são aplicáveis ao processo de adsorção do biocarvão de sementes de açaí in natura para as temperaturas de 400°C e 450°C.

A isoterma de adsorção do ácido acético em biocarvão de semente de açaí, foi correlacionada com o modelo de Langmuir e Freundlich, exibindo erros quadráticos (R^2) de 0,9951 e 0,9958 para os biocarvões de 400°C in natura e 0,995 e 0,994 para os biocarvões de 450°C in natura. A concentração de equilíbrio na fase adsorvente de ácido acético para biocarvão in natura nas temperaturas de 400°C e 450°C foram de aproximadamente 600 e 700 mg/g respectivamente.

As Figuras 33 e 34 mostram os gráficos com os ajustes dos resultados dos processos de adsorção do ácido acético com o adsorvente das sementes do açaí impregnado para as temperaturas de 400°C e 450°C, para a modelagem cinética de isoterma de Langmuir e isoterma Freundlich.

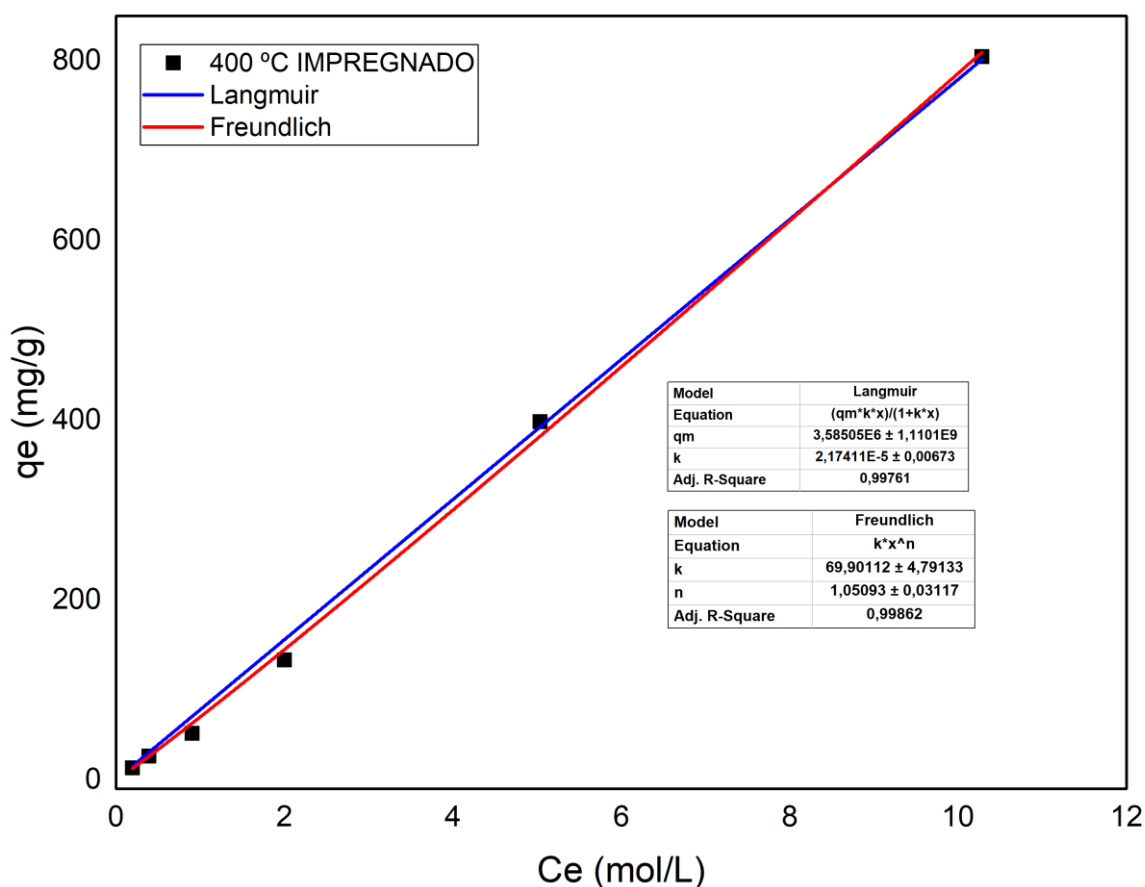


Figura 33 - Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 400°C.

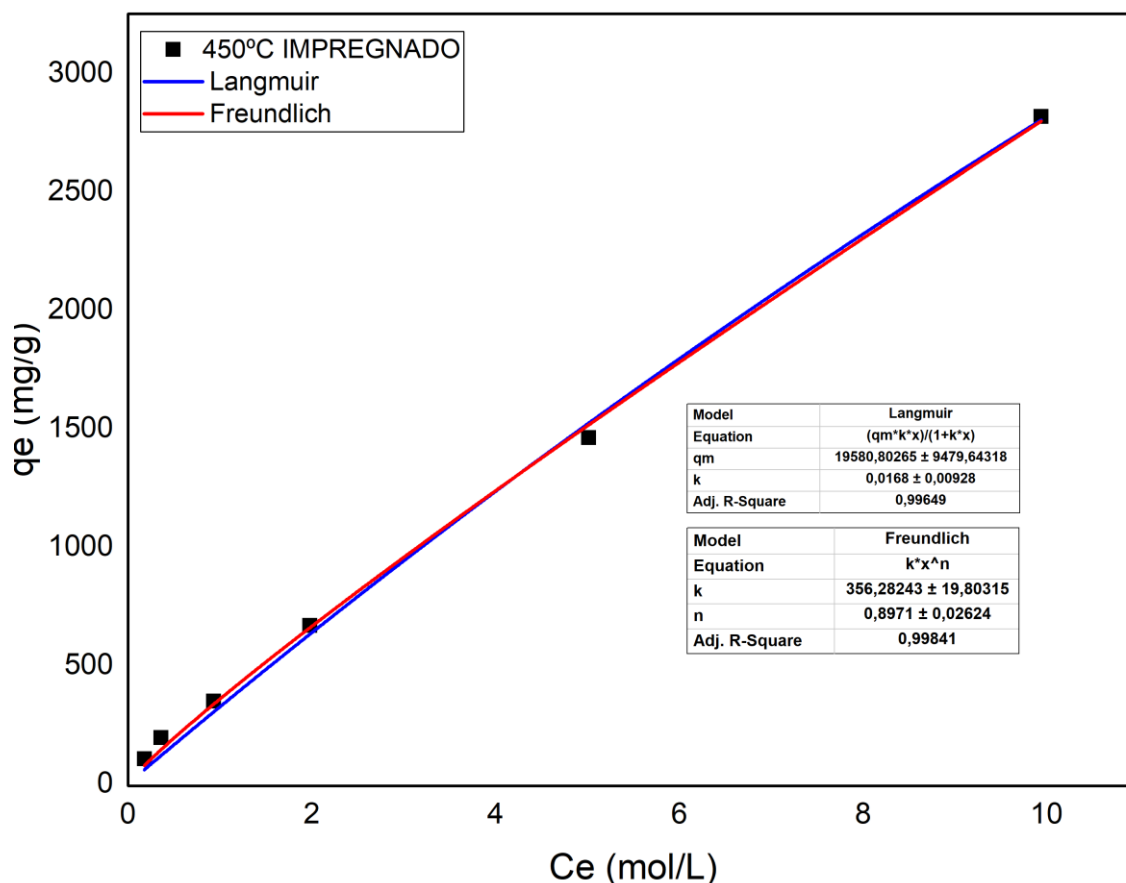


Figura 34 - Modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich para experimento de adsorção do biocarvão impregnado obtido a 450°C.

Na análise dos gráficos apresentados nas Figuras 33 e 34 nos mostram que os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, são aplicáveis ao processo de adsorção do biocarvão de sementes de açaí impregnado obtidos nas temperaturas de 400°C e 450°C.

A isoterma de adsorção do ácido acético em biocarvão de semente de açaí, foi correlacionada com o modelo de isoterma Langmuir e Freundlich, obtendo R^2 de 0,997 e 0,998 para os biocarvões de 400°C impregnados com NaOH e 0,996 e 0,998 para os biocarvões de 450°C impregnados com NaOH. A concentração de equilíbrio na fase adsorvente de ácido acético para biocarvão impregnado nas temperaturas de 400°C e 450°C foram de aproximadamente 800 e 3.000 mg/g respectivamente.

É possível verificar que ocorre um aumento significativo na concentração de equilíbrio para o biocarvão impregnado com NaOH obtido na temperatura de pirólise de 450°C. Os resultados obtidos estão de acordo com o encontrado por Costa *et. al.* (2022), que utilizou hidrocarvão de palha de milho impregnado com NaOH que apresentaram R^2 de 0,994 para isoterma de adsorção no modelo de Langmuir e concentração de equilíbrio de 650 mg/g.

6 CONCLUSÃO

As imagens do MEV da matéria prima in natura apresentaram uma estrutura fibrosa, rígida e bem organizada. Diferente das imagens do MEV para o biocarvão da semente do açaí in natura que após o processo de pirólise apresentaram poros mais bem definidos, foi encontrado uma quantidade maior de poros para a temperatura de 450°C. Para a imagem do MEV do caroço de açaí impregnado apresentou uma morfologia mais aberta com poros maiores em sua estrutura. Na análise semi-quantitativa do EDS é possível verificar para ambas as temperaturas o aumento de carbono e redução de oxigênio, mostrando que ocorre uma carbonização, além da permanência na estrutura do biocarvão impregnado de NaOH.

Os espectros identificados no FT-IR apresentaram bandas de ligações químicas coerentes com o material presente nas biomassas. Não ocorreram mudanças significativas nas bandas apresentadas entre os experimentos, foram identificados bandas de compostos oxigenados C-O, compostos alifáticos, presença de alcools, esterres, além de menores transmitâncias de anéis aromáticos. Na análise de FRX, verificou-se a alta porcentagem de compostos característicos de matéria prima lignocelulósica como potássio, cálcio e ferro, e para a matéria prima impregnada ocorre o aparecimento de sódio.

Os dados obtidos da análise de B.E.T dos biocarvões in natura nas temperaturas de 400°C e 450°C, a capacidade máxima adsorvida foi maior para o biocarvão produzido com a maior temperatura e a área superficial medida também foi maior para a temperatura de processo de 450°C, os dados obtidos foram consoantes aos encontrados por Castro *et. al.* (2019), dados encontrados para a mesma temperatura de processo, e matéria prima semente de açaí in natura.

As análise dos dados da cinética de adsorção do ácido acético, o principal ácido carboxílico identificado na fase líquida mostrou que o biocarvão obtido no craqueamento térmico de 450°C para a matéria prima impregnada com NaOH (2M), apresentou maior capacidade de adsorção, logo foi possível perceber que os biocarvões ativados foram seletivos na adsorção de ácido acético, demonstrando que é possível o biocarvão produzido ser aplicado para a remoção de ácidos carboxílicos livres presentes em biocombustíveis produzidos via craqueamento térmico de biomassa e materiais renováveis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARISTIZÁBAL, M. V.; GÓMEZ, P. Á.; CARDONA, C. A. A. *Bioresour. Technol.* 2015, 196, 480-489.

A.S. FRANCA, L.S. OLIVEIRA, A.A. NUNES, C.C.O. ALVES, **Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents.** *Bioresource Technology* 101 (2010) 1068–1074.

AHMAD, M., RAJAPAKSHA, A. U., LIM, J. E., ZHANG, M., BOLAN, N., MOHAN, D., OK, Y. S.. *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review.* *Chemosphere*, 99, 19–33 (2014).

ACHARJEE, T. C., CORONELLA, C. J., & VASQUEZ, V. R. **Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass.** *Bioresource Technology*, 102, (2011).

A, ROGER H. **Determinação do poder calorífico do caroço do açaí em três distintas umidades.** In: 38th Congresso Brasileiro de Química; São Luiz-MA-Brazil; 1998

ALTMAN, R. F. A. **O Caroço de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart).** *Boletim Técnico do Instituto Agrônômico do Norte.* Belém-Pa, Brasil. 1956;31:109-111.

ANDRE L.F. SANTOS, DANILO U. MARTINS, OSVALDO K. IHA, RAFAEL A.M. RIBEIRO, RAFAEL L. QUIRINO, PAULO A.Z. SUAREZ, **Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking,** *Bioresour. Technol.* 101 (August (15)) (2010) 6157–6162.

AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; OK, Y.S. **Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water.** *Bioresour. Technol.*, v. 118, p.536–544, 2012.

BENTES, V.L.I., 2017. **Preparação e caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroço de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental.** 137 f. Tese (Mestrado em Química). - Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

BOUKHA, Z., FITIAN, L., LÓPEZHARO, M., MORA, M., RUIZ, R.J. SANCHIDRIÁN, J.C., BLANCO, G., CALVINO, J.J., CIFREDO, A.G., TRASABORES, S. **Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples.** *J. Catal.*, 272 (2010), pp. 121- 130

BUDZIAK, C.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. **Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira.** *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. *Catal. Today* 2007, 123, 59-70.

COSTA, L. D. S. **Utilização do caroço de açaí como leito filtrante no tratamento de água de abastecimento e residuária.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto de tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

COSTA, M.E.G.; ASSUNÇÃO, F.P.D.C.; TERIBELE, T.; PEREIRA, L.M.; DE CASTRO, D.A.; SANTOS, M.C.; DA COSTA, C.E.F.; SHULTZE, M.; HOFMANN, T.; MACHADO, N.T. **Characterization of Bio-Adsorbentes Produced by Hydrothermal Carbonization of Corn stover: Application on the Adsorption of Acetic Acid from Aqueous Solution.** *Energies* 2021, 14.

CHEN TAN, ZHOU ZEYU, HAN RONG, MENG RUIHONG, WANG HONGTAO, LU WENJING. **Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism.** *Chemosphere*. v. 134, pp. 286-293 (2015)

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T., **Hydrothermal pretreatment of rice straw biomass: A potential and promising method for enhanced methane production.** *Appl. Energ.*, 94 (2012) 129–140;

CARRIER, M., LOPPINET-SERANI, A., DENUX, D., LASNIER, J.-M., HAM-PICHAVANT, F., CANSSELL, F., & AYMONIER, C. **Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass.** *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 298–307 (2011).

CANETTIERI, E. V. **Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto.** 2004. 146 f. Tese (Doutorado em Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

CORDEIRO, M. A. **Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açaí (Euterpe oleracea Mart) para a produção de etanol** [Dissertação de Mestrado]. Brazil: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA. Marcio de Andrade Cordeiro; 2016

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, p.15. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CHEN, W.; PARETTE, R.; ZOU, J.; CANNON, F.S.; DEMPSEY, B.A. **Arsenic removal by iron-modified activated carbon**. *Water. Res.*, v. 41, p. 1851–1858, 2007

CAO, X.; MA, L.; GAO, B.; HARRIS, W. **Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 43, n. 9, p. 3285–3291, 2009.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível em: . Acesso em: 24 set. 2013.

CASTRO, D. A. R.. ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAÍ (Euterpe oleracea Mart.) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS. 2019. 291 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

DEMURA, T.; YE, Z-H.. **Regulation of plant biomass production**. *Current Opinion in Plant Biology*. V. 13, Pg. 298-303 (2010).

DA FONSECA, T. R. B., DE AMORIM SILVA, T., ALECRIM, M. M., DA CRUZ FILHO, R. F., TEIXEIRA, M. F. S. **Cultivation and nutritional studies of an edible mushroom from North Brazil**. *African Journal of Microbiology Research*. 2015;9(30):1814-1822.

D.G. LIMA, V.C.D. SOARES, E.B. RIBEIRO, D.A. CARVALHO, E.C.V. CARDOSO, F.C. RASSI, **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 987–996

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: . Acesso em: 24 set. 2013.

DABROWSKI, A., & JARONIEC, M. (1987). **Theoretical foundations of physical adsorption from binary non-electrolytic liquid mixtures on solid surfaces: present and future**. Advances in Colloid and Interface Science, 27(3-4), 211–283.

E. BUZETZKI, K. SIDOROVÁ, Z. CVENGROŠOVÁ, J. CVENGROŠ, **Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats**, **Fuel Process. Technol.** 92 (2011) 2041–2047

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil 1**. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia de reações Químicas**. Editora LTC, 4 ed.2009.

FERNANDES, A. N., THOMAS, L. H., ALTANER, C. M., CALLOW, P., FORSYTH, V. T., APPERLEY, D. C., KENNEDY, C. J., JARVIS, M. C. 2011. **Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood**. Proceedings of the National Academy of Sciences 108: E1195–E1203.

GUIMARÃES, F. **Agroindústrias no Amazonas**. Secretaria do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, AM, 2012.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina : preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

GUERRIERO G, FUGELSTAD J, BULONE V. 2010. **What do we really know about cellulose biosynthesis in higher plants?** Journal of Integrative Plant Biology 52: 161–175.

GIUDICIANNI, P., CARDONE, G., & RAGUCCI, R. (2013). **Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100, 213

GREENHALF, C.E., NOWAKOWSKI, D.J., HARMS, A.B., TITLOYE, J.O., BRIDGWATER, A.V., 2012, **Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis**, Fuel, v. 93, pp. 692-702.

GUELF, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e de misturas na indústria petrolífera**. In: CEP, vol. 80220, pag. 240, Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007

HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. CATAL. Today 2006, 111, 119-132.

HUANG, J., LIU, C., TONG, H., LI, W., & WU, D. (2012). **Theoretical studies on pyrolysis mechanism of xylopyranose**. Computational and Theoretical Chemistry, 1001, 44–50.

HUANG, Y. F., KUAN, W. H., CHIUEH, P. T., & LO, S. L. (2011). **Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS)**. Bioresource Technology, 102(3)

H. DA SILVA ALMEIDA, O.A. CORREA, J.G. EID, H.J. RIBEIRO, D.A.R. DE CASTRO, M.S. PEREIRA, L.M. PEREIRA, A. DE ANDRADE MANCIO, M.C. SANTOS, J.A. DA SILVA SOUZA, LUIZ E.P. BORGES, N.M. MENDONCA, N.T. MACHADO, **Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale**, J. Anal. Appl. Pyrolysis 118 (2016) 20–33.

IBGE. **Produção agrícola municipal**, 2020. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pa/pesquisa/16/0>>. Acesso em: 13 de julho de 2020.

IRFAN, M., CHEN, Q., YUE, Y., PANG, R., LIN, Q., ZHAO, X., CHEN, H., **Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (Achnatherum splendens L.) under three different pyrolysis temperatures**, Bioresource Technology (2016)

CHARLES G. HILL, JR., THATCHER W. ROOT, **Introduction to chemical engineering kinetics & reactor design** professors of chemical and biological engineering, University of Wisconsin, Madison. 1937 – Second edition.

JONES, D. L. Palms: **Throughout the world**. Washington: Smithsonian Institution; 1995. 410p

KHANMOHAMMADI, Z., AFYUNI, M., & MOSADDEGHI, M. R.. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *Waste Management & Research*, 33(3), 275–283 (2015).

KHAN, S., CHAO, C., WAQAS, M., ARP, H.P., ZHU, Y.G., 2013. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8624–8632

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P., BOHN, A. **Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, Maio 2005.

KELLER, C.T., ISABETTINI, S., VERBOEKEND, D., RODRIGUES, G.E., PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Hierarchical high-silica zeolites as superior base catalysts**. *Chem. Sci.*, 5 (2014), pp. 677-684.

KELLER, J. U. STAUDT, R., 2005, “**Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms**”, Springer Science, Boston, United States of America.

KALOGIANNIS, K. G., STEFANIDIS, S. D., KARAKOULIA, S. A., TRIANTAFYLLIDIS, K. S., YIANNOULAKIS, H., MIHAILOF, C., LAPPAS, A. A. **First Pilot Scale Study of Basic vs Acidic Catalysts in Biomass Pyrolysis: Deoxygenation Mechanisms and Catalyst Deactivation**, *Applied Catalysis B: Environmental* (2018)

KARAKOYUN, N.; KUBILAY, S.; AKTAS, N.; TURHAN, O.; KASIMOGLU, M.; YILMAZ, S.; SAHINER, N. **Hydrogel-biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media**. *Desalination*, v. 280, p. 319–325, 2011.

LI, H., RIISAGER, A., SARAVANAMURUGAN, S., PANDEY, A., SANGWAN, R. S., YANG, S., & LUQUE, R. (2017). **Carbon-Increasing Catalytic Strategies for Upgrading Biomass into Energy-Intensive Fuels and Chemicals**. *ACS Catalysis*, 8(1)

LAIRD, D. A.. The Charcoal Vision: A Win–Win–Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestering Carbon, while Improving Soil and Water Quality . *Agronomy Journal*, 100(1), 178 (2008).

LEHMANN, J. A HANDFUL OF CARBON. *Nature*, 447(7141), 143–144 (2007).

LIU, T.; LIU, B.; ZHANG, W. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies*, Poland, v. 23, n. 1, p. 271- 275, 2014.

Li, J., Yu, G., Xie, S., Pan, L., Li, C., You, F., & Wang, Y. Immobilization of heavy metals in ceramsite produced from sewage sludge biochar. *Science of The Total Environment*, 628-629, 131–140 (2018)

LIU, C., LI, Y., LUAN, Z., CHEN, Z., ZHANG, Z., JIA, Z. **Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud.** *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 1166-1170.

LI, Y., SHEN, S., WANG, C., PENG, X., & YUAN, S. **The effect of difference in chemical composition between cellulose and lignin on carbon based solid acids applied for cellulose hydrolysis.** *Cellulose*, 25(3) (2018).

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management.** Editora Earthscan. USA. (2009).

LEA-LANGTON, A., ZIN, R. M., DUPONT, V., & TWIGG, M. V. **Biomass pyrolysis oils for hydrogen production using chemical looping reforming.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2) (2012).

L. DANDIK, H.A. AKSOY, A. ERDEM-SENATALAR, **Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor,** *Energy Fuels* 12 (1998) 1148–1152.

L. DANDIK, H.A. AKSOY, **Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor,** *Fuel Process. Technol.* 57 (2) (1998) 81–92

LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. **Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge derived biochar.** *Water Res.*,v. 46, n. 3, p. 854–862, 2012.

MARCELO GUIMARÃES DE MELLO, **Energia da Biomassa – a grande oportunidade de Minas e do Brasil** (Belo Horizonte: Cemig, 2001), p. 21

MARTINS, M.A., et al., 2009. **Comportimento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí.** Revista Brasileira Fruticultura, Jaboticabal – São Paulo 31, 1150–1157.

MAHER, K. D., & BRESSLER, D. C. **Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals.** Bioresource Technology, 98(12) (2007).

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Boca Raton: CRC Press, 1996.

MANUALE, D. L., MAZZIERI, V. A., TORRES, G., VERA, C. R., YORI, J. C. **Non catalytic biodiesel process with adsorption-based refining.** *Fuel*, Vol. 90, No 3, pp. 1188-1196 (2011).

MACHADO, N. T.; C. NETO, A. M. J.; GAFFO, L.; BORGES, R. S.; RAMALHO, TEODORICO, C.; SILVA, L. G.. Molecular Dynamics of Film Formation of Metal Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly Amidoamine Dendrimers. Journal Of Nanomaterials, [S.L.], v. 2013, p. 1-7, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/816285>.

NAKAGAWA, K.; NAMBA, A.; MUKAI, S.R.; TAMON, H.; ARIYADEJWANICH, P. **Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes.** Water Research, Elsevier, v. 38, n. 7, p. 1791–1798, 2004.

ORDOMSKY, V. V., SUSHKEVICH, V. L., SCHOUTEN, J. C., VAN DER SCHAAF, J., NIJHUIS, T.A. **Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts.** J Catal 300:37–46 (2013)

OLIVEIRA, M.S.P., CARVALHO, J.E.U., NASCIMENTO, W.M.O., 2000. **Açaí (Euterpe oleracea Mart.).** Funep.

PAULY M, GILLE S, LIU L, MANSOORI N, DE SOUZA A, SCHULTINK A, XIONG G. 2013. **Hemicellulose biosynthesis.** Planta 238: 627–642.

PILÓ-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. **Isolamento e análise estrutural de ligninas.** Química Nova, v.16, p.435-448, 1993

PIYO N., 2014. **Liquefaction of sunflower husks for biochar production**, Master degree dissertation, North-West University, South Africa.

RODRIGUEZ-ZÚNIGA, U. F, LEMO, V., FARINAS, C. S., BERTITUCCI, N., COURI, S.. **Evaluation of agroindustrial residues as substrates for cellulolytic enzymes production under solid state fermentation**. In: 7SBPMat, 2008, Guarujá; Brazilian MRS Meeting, 2008, Guarujá. Abstracts. Rio de Janeiro: SBPMat; 2008

RANGEL, R., 2015. **Modelagem, caracterização e simulação da pirólise do semente de açaí**. In: 74 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia de Energia). Universidade de Brasília, Brasília.

ROGEZ, H., 2000. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

Sedap. **Panorama Agrícola do Pará- Açaí**, 2017. Disponível em <<http://www.sedap.pa.gov.br>>. Acesso em: 13 de julho de 2020.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAINA, M.S.; MEKHILEF, S.. **A review on biomass as a fuel for boilers**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2011), 2262-2289.

SOREK, N., YEATS, T. H., SZEMENYEI, H., YOUNGS, H., & SOMERVILLE, C. R. **The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels**. *BioScience*, 64(3), 192–201 (2014).

SPENCE, K. L., VENDITTI, R. A., HABIBI, Y., ROJAS, O. J., & PAWLAK, J. J.. **The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties**. *Bioresource Technology*, 101-115 (2010).

SOMERVILLE, C., YOUNGS, H., TAYLOR, C., DAVIS, S.C., LONG, S.P.. 2010. **Feedstocks for lignocellulosic biofuels**. *Science* 329: 790–792

SAKAMOTO T, HASUNUMA T, HORI Y, YAMADA R, KONDO. **A Direct ethanol production from hemicellulosic materials of rice straw by use of an engineered yeast strain codisplaying three types of hemicellulolytic enzymes on the surface of xylose-utilizing *Saccharomyces cerevisiae* cells.** *J Biotechnol* 158:203–210 (2012).

SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M. L., & GONÇALVES, A. R.. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?** *Química Nova*, 24 (2001).

SHEN, D. K., & GU, S. (2009). **The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products.** *Bioresource Technology*, 100(24).

SHEN, W., TOMPSETT, A.G., HAMMOND, D.K., XING, R., DOGAN, F., GREY, P.C., CONNER, C.W., AUERBACH, M.S., HUBER, W.G. **Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY.** *Appl. Catal. A*, 392 (2011), pp. 57-68.

S.A.P. MOTA, A.A. MANCIO, D.E.L. LHAMAS, D.H. DE ABREU, M.S. DA SILVA, W.G. DOS SANTOS, D.A.R. DE CASTRO, R.M. DE OLIVEIRA, M.E. ARAÚJO, L.E.P. BORGES, N.T. MACHADO. **Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant,** *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 1–11

SCHMITT FACCINI, M., ESPINOSA Da CUNHA, M., ARANDA MORAES, M. S., KRAUSE, L. C., MANIQUEL, M. C., RODRIGUES, M. R. A., BENVENUTTI, E. V., CAMARÃO, E. B. **Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No.3, pp 558-563 (2011).

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** Tokyo: Kodansha; 1990

TAKWA KRAIEM, AIDA BEN HASSEN-TRABELSI, SLIM NAoui, HABIB BELAYOUNI, MEJDI JEGUIRIM, **Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process,** *Fuel Process. Technol.* 138 (2015) 404–412.

T. HUA, L. CHUNYI, Y. CHAOHE, S. HONGHONG, **Alternative processing technology for converting vegetable oil and animal fats to clean fuels and light olefins,** *Chin. J. Chem. Eng.* 16 (3) (2008) 394–400.

VIEIRA, G. E. G., ROMERO, G. A., SELLA, S. M., DAMASCENO, R. N. & PEREIRA, R. G.. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. *Bioresource Technology*. v.100. pp. 1544– 1547 (2009).

VASSILEV, S. V., BAXTER, D., ANDERSEN, L. K., & VASSILEVA, C. G.. **An overview of the chemical composition of biomass.** *Fuel*, 89(5), (2010).

VAN DE VELDEN M, BAEYENS J, BREMS A, JANSSENS B, DEWIL R. **FUNDAMENTALS, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction.** *Renew Energy*. 2010, 35: 232–242.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** *Bioresource Technology*, Essex, v. 92, p. 297-305, 2004.

V.R. WIGGERS, G.R. ZONTA, A.P. FRANÇA, D.R. SCHARF, E.L. SIMIONATTO, L. ENDER, H.F. MEIER, **Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality,** *Fuel* 107 (2013) 601–608.

WARD, J., RASUL, M. G., & BHUIYA, M. M. K. (2014). **Energy Recovery from Biomass by Fast Pyrolysis.** *Procedia Engineering*, 90

WYCOFF, W., LUO, R., SCHAUSS, A. G., NEAL-KABABICK, J., SABAA-SRUR, A. U. O., MAIA, J. G. S., SMITH, R. E. (2015). **Chemical and nutritional analysis of seeds from purple and white açai (Euterpe oleracea Mart.).** *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 181–187.

XU, J., JIANG, J., SUN, Y., & CHEN, J. (2010). **Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst.** *Bioresource Technology*, 101(24), 9803–9806.

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. **Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction.** *Energy Fuels* .v.27, p. 255-261, 2013.

YANG Z-G et al **Dilute-acid conversion of cotton straw to sugars and levulinic acid via 2-stage hydrolysis.** *Ind Crop Prod* 46:205–209 (2013).

Y.Y. PENG, S.B. WU, **Fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicellulose,** *Cellulose Chem. Technol.* 45 (2011) 605–612.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.** *Fuel*, v.86, n.12-13, p.1781–1788, 2007

ZIELIŃSKA, A., & OLESZCZUK, P.. Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. *Bioresource Technology*, 192, 618–626 (2015).

ZHANG Q., CHANG J., WANG T.J., XU I., **Review of biomass pirolisis oil propertie sand upgrading research,** *Energi Convers. Manage.* 48 (2007) 87–92.

ZHENG, W.-H., FANG, Y.-Y., JIANG, X.-H., ZHANG, G.-K. and Liu, J.-S. **Comparison of thermogenic character of liver and muscle in Chinese bulbul *Pycnonotus sinensis* between summer and winter.** In Chinese with English summary. *Zool. Res.* 31, 319-327, 2010