



WAGNER MONTEIRO LUCENA

**ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
BIOCHAR VIA PIRÓLISE DA SEMENTE DE AÇAÍ
VISANDO A REMEDIAÇÃO DO SOLO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil**

Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado

**Belém – Pará – Brasil
2022**

WAGNER MONTEIRO LUCENA

**ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR VIA PIRÓLISE DA
SEMENTE DE AÇAÍ VISANDO A REMEDIAÇÃO DO SOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof.º Dr. Nélio Teixeira Machado

Co-orientador (a): Profº Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro.

BELÉM - PA
2022

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)

M772e Monteiro Lucena, Wagner.
ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR
VIA PIRÓLISE DA SEMENTE DE AÇAÍ VISANDO A
REMEDIAÇÃO DO SOLO / Wagner Monteiro Lucena. — 2023.
58 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Belém, 2023.

1. caroço de açaí. 2. Adsorção. 3. biochar. 4. pirólise. 5.
remediação.. I. Título.

CDD 333.91

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR VIA PIRÓLISE DA SEMENTE DE AÇAÍ VISANDO A REMEDIAÇÃO DO SOLO

AUTOR:

WAGNER MONTEIRO LUCENA

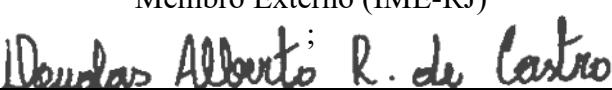
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À BANCA
EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL DO INSTITUTO DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARÁ, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL NA
ÁREA DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO
AMBIENTAL.

APROVADO EM: 05 / 12 / 2022.

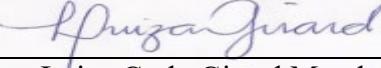
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Orientador (UFPA)


Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
Membro Externo (IME-RJ)

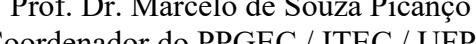

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
Membro Externo (ULBRA-AM)


Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
Membro Externo (UFRA)


Profa. Dra. Luiza Carla Girard Mendes Teixeira
Membro Interno (UFPA)


Prof. Dr. Lindemberg Lima Fernandes
Membro Interno (UFPA)

Visto:


Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

DEDICATÓRIA

“Combati o bom combate, terminei a corrida, guardei a fé”

(2 Timóteo 4:7-8)

Dedico este trabalho ao meu honrado professor Hélio da Silva Almeida

(in memoriam),

“Aquele que foi Pai de muitos filhos e sempre ajudou quem quis ser ajudado”.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** que nunca tirou a mão da minha cabeça, sempre me guiando com a sua infinita bondade e misericórdia.

Aos meus pais **Nivaldo e Odicleia**, que ensinaram a minha irmã e a mim, a viver com dignidade. Minhas ações e esforços nunca serão suficientes para retribuir a gratidão a vocês.

Aquele que foi meu orientador, professor e exemplo a ser seguido, Dr. **Hélio da Silva Almeida**, que desde a graduação me deu atenção maior, pelos ensinamentos acadêmicos e pessoais, dedicação e orientação deste trabalho de dissertação, assim como pela confiança profissional em mim depositada. Que a sua alma esteja em descanso e em paz, ciente do dever cumprido para com os seus.

Ao professor Dr. **Nélio Teixeira Machado**, pela confiança deposita desde a Bolsa de Iniciação Científica na faculdade de Engenharia Química, pela compreensão, paciência e disponibilidade em transmitir, através da humanidade e simplicidade, o conhecimento de anos de experiência. Corroboro com aqueles que tiveram a oportunidade de aprender com o senhor em afirmar o exemplo de ser humano e profissional dedicado a pesquisa.

Ao coorientador, professor Dr. **Douglas Alberto Rocha de Castro**, que desde a Iniciação Científica na faculdade de Engenharia Química, acreditou e compartilhou todo o conhecimento sobre o processo de craqueamento térmico-catalítico durante as longas horas nos laboratórios. Que Deus lhe abençoe.

Ao Prof. Dr. **Luiz Pizarro Borges**, do Instituto Militar de Engenharia, por disponibilizar o Laboratório de Catálise, por disponibilizar os dados do uso da planta semi piloto e por todo apoio.

Aos amigos e colegas do PPGEC, pela cumplicidade durante as disciplinas, em especial a Engº. Msc. **Fernanda Paula da Costa Assunção**, pela amizade e esforço, além da participação intelectual nos ensaios e durante todo o desenvolvimento desta dissertação.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Química pela disponibilidade na realização dos trabalhos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão de mais uma etapa de minha vida, **Deus os abençoe**.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEC/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. (Msc. Eng.)

**ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR VIA PIRÓLISE DA
SEMENTE DE AÇAÍ VISANDO A REMEDIAÇÃO DO SOLO
WAGNER MONTEIRO LUCENA**

Novembro/2022

Orientadores: Nélio Teixeira Machado

Douglas Alberto Rocha de Castro

Área de concentração: Saneamento

RESUMO: Neste trabalho, investigou-se a produção de biochar (biocarvão) oriundo do processo de pirólise, a partir dos caroços de açaí (*Euterpe oleracea*) utilizando as temperaturas de 400°C e 450°C. Observou-se que a temperatura de processo influência sobre o rendimento de *biochar*. Os resultados mostraram que com o aumento de temperatura o rendimento de *biochar* diminui, enquanto o de bio-óleo aumenta. A temperatura de pirólise alterou a morfologia do *biochar*. Após a pirólise, o *biochar* foi reduzido a pó, na qual foram realizados testes de adsorção nas amostras de 400°C e 450°C e em amostras impregnadas com uma solução de 2 mol. L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl). Os dados de equilíbrio foram analisados com base nas isotermas de Langmuir e Freundlich. A cinética foi avaliada de acordo com variação de tempo para a concentração de 1% v/v de ácido acético (CH₃COOH), conforme os modelos cinéticos obtidos. Desse modo, constata-se que o *biochar* dos caroços de açaí é um adsorvente de baixo custo e capacidade satisfatória para remediação do solo. A partir dos resultados dos ensaios de adsorção, constatou-se que a ativação com ácido clorídrico não foi eficaz devido à redução da capacidade de adsorção em relação aos adsorventes não impregnados.

PALAVRAS-CHAVE: caroço de açaí, Adsorção, biochar, pirólise, remediação.

Dissertation Abstract presented to PPGEC/UFPA as part of the requirements for obtaining a Master's degree in Civil Engineering. (Msc.Eng.)

STUDY OF THE BIOCHAR PRODUCTION PROCESS VIA AÇAÍ SEED PYROLYSIS AIMING AT SOIL REMEDIATION

WAGNER MONTEIRO LUCENA

November/2022

Supervisors: Nélio Teixeira Machado

Douglas Alberto Rocha de Castro

Area of concentration: Sanitation

ABSTRACT: In this work, the production of biochar from the pyrolysis process from açaí (*Euterpe oleracea*) seeds was investigated using temperatures of 400°C and 450°C. It was observed that the process temperature influences the biochar yield. The results showed that with increasing temperature the yield of biochar decreases, while that of bio-oil increases. The pyrolysis temperature altered the morphology of the biochar. After pyrolysis, the biochar was reduced to powder, in which adsorption tests were performed on samples at 400°C and 450°C and on samples impregnated with a 2 mol L⁻¹ of hydrochloric acid (HCl). The equilibrium data were analyzed based on the Langmuir and Freundlich isotherms. Kinetics were evaluated according to time variation for the concentration of 1% v/v acetic acid (CH₃COOH), according to the kinetic models obtained. Thus, it appears that the biochar of açaí seeds is an adsorbent of low cost and satisfactory capacity for soil remediation. From the results of the adsorption tests, it was found that the activation with hydrochloric acid was not effective due to the reduction in the adsorption capacity compared to non-impregnated adsorbents.

Keywords: açaí kernel, Adsorption, biochar, pyrolysis, remediation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	GERAL	4
2.2	ESPECÍFICOS	4
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	5
3.2	MATÉRIA-PRIMA (CAROÇOS DE AÇAÍ – <i>EUTERPE OLERACEA</i>).....	6
3.2.1	Economia e disposição inadequada	6
3.2.2	Definição e composição	7
3.3	TECNOLOGIAS DE APROVEITAMENTO DA BIOMASSA.....	13
3.3.1	Adsorção	13
3.3.2	Isotermas de adsorção	16
3.3.3	Pirólise de Biomassa	18
3.4	ANÁLISES MORFOLÓGICAS E DIFRATOMÉTRICAS APLICADAS A BIOCARVÕES.....	29
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.4.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	30
3.4.3	Difratometria de Raios -X (DRX).....	30
3.4.4	BET	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	COLETA E TRATAMENTO DOS CAROÇOS DE AÇAÍ.....	32
4.1.1	Processo de secagem térmica	32
4.1.2	Processo de Cominuição	33
4.1.3	Aparato experimental.....	34
4.1.4	Experimentos de Pirólise na escala de bancada	35
4.1.5	Tratamento químico (Impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 molar.37	
4.1.6	Testes de adsorção com ácido acético (adsorvato) utilizando diferentes concentrações do ácido em soluções aquosas.	38
4.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). .	39
4.1.8	Difração de Raios X (DRX) pelo Método do Pó	39
4.1.9	Análise de B.E.T	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1.1	Processo de Secagem, Cominuição e Peneiramento.	41
5.1.2	Experimentos de Pirólise na Unidade de Bancada	42

5.1.3	Tratamento químico (Impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCl), 2,0 molar.	43
5.2	ESTUDOS CINÉTICOS.....	45
5.2.1	Testes Modelos Cinéticos de Langmuir e Freundlich.....	45
5.2.2	Modelos Cinéticos de Pseudo -1 ^a Ordem e Pseudo-2 ^a Ordem.....	50
5.2.3	Caracterização morfológica do biocarvão por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	51
5.2.4	Resultado pela de Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	54
5.2.5	Resultados de BET	55
6	CONCLUSÃO.....	57
7	REFERENCIAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição da biomassa lignocelulósica	5
Figura 2 - Sementes e palmeiras de (A) <i>E. precatória</i> e (B) <i>E. oleracea</i> e (C) distribuição botânica das duas espécies.	8
Figura 3 - Anatomia do caroço de açaí	9
Figura 4 - Micrografias Sementes de açaí in natura (a) 1000 x e (b) 5000x.	10
Figura 5 - Micrografias do endocarpo do açaí.	12
Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do fruto do açaí.....	12
Figura 7 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da fibra do mesocarpo do açaí.	13
Figura 8 – Tipos de isoterma de adsorção	16
Figura 9 - Fornecimento mundial de energia primária no período de 2000 á 2017	19
Figura 10 - Produtos obtidos do processo de pirólise dos caroços de açaí	20
Figura 11 – Fluxograma das etapas da pesquisa.....	31
Figura 12 – Coleta dos caroços de açaí em estabelecimentos comerciais no bairro do Guamá, Belém-PA.	32
Figura 13 - Estufa com circulação de ar e controle de temperatura e a disposição do material nas bandejas do equipamento.	33
Figura 14 - Moinho de facas (Triturador TRAPP TRF 600).....	33
Figura 15 – Ilustração dos Caroços de açaí antes e depois cominuídos e peneirados	34
Figura 16 – a) Aparato Experimental e b) Layout da unidade de Pirólise em escala de laboratório.....	34
Figura 17 – A) Imagem do agitador magnético MODELO METROHM 831 KF COULOMETER e B) Lavagem dos biochars com água destilada.	37
Figura 18 - Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema EDS acoplado.	39
Figura 19 - Analisador automatizado MICROMERITICS.....	40
Figura 20 - Amostra obtida após secagem térmica, cominuição e peneiramento.....	42
Figura 21 – Processo de Pirólise dos caroços de açaí	42
Figura 22 - Curva do índice de Acidez em relação ao número de lavagens.	44
Figura 23 - Isoterma de Langmuir e Freundlich do biochar 400°C e 450°C, respectivamente.	46
Figura 24- Isoterma de Langmuir e Freundlich dos biochar 400°C e 450°C impregnados, respectivamente.....	48
Figura 25 - Cinética do biocarvão in natura 400°C	50
Figura 26 - Cinética do biocarvão in natura 450°C.	50
Figura 27 - Imagem de alta resolução da amostra de biocarvão a 400°C.....	52
Figura 28 - Imagem de alta resolução da amostra de biocarvão a 450°C.....	52
Figura 29 - Espectros de EDS no intervalo de 0,0 e 4 keV 400°C.....	53
Figura 30 - Espectros de EDS no intervalo de 0,0 e 10 keV 450°C.....	54
Figura 31 – Gráfico gerado através do DRX para amostra a 400°C	54
Figura 32 - Gráfico gerado através do DRX para amostra a 450°C	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização Física dos Caroços de Açaí in natura.....	9
Tabela 2 - Análise de EDS das sementes de açaí in natura.....	11
Tabela 3 - Fornecimento de energia primária, EJ (Mundial).....	19
Tabela 4 - Alguns relatos da literatura sobre a preparação de carvões ativados ou <i>biochars</i> a partir de sementes de açaí da Região Amazônica	26
Tabela 5 - Parâmetros operacionais dos experimentos realizados na unidade de bancada do Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMITEK).....	35
Tabela 6 - Dados resultantes dos processos de Secagem, Cominuição e Peneiramento.	41
Tabela 7 - Dados resultantes dos processos de pirólise nas temperaturas de 400°C e 450°C.....	43
Tabela 8- Dados resultantes dos processos de lavagens após a impregnação para temperaturas de 400°C e 450°C.	44
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo -1 ^a ordem e pseudo -2 ^a ordem para biocarvão in natura.....	51
Tabela 10 - Resultados de BET obtidos para as amostras de biochar	56

1 INTRODUÇÃO

A América do Sul é um dos principais investidores do mercado agrícola global, correspondendo por 11% da pecuária e 16% da produção agrícola mundial, que é representada principalmente por cana-de-açúcar, soja e milho (FAOSTAT, 2022).

O restante da sua produção é distribuído em outros produtos menores, como frutas e grãos. Os produtos agrícolas são destinados à alimentação humana, ração animal e matéria-prima para a produção de biocombustíveis; estima-se que 20% da safra de 2012 foi destinada à produção de etanol e biodiesel (FAOSTAT, 2022; FAO, 2008).

Essa intensa atividade agroindustrial gera uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos. Vários tipos de resíduos são gerados dependendo do processo utilizado, como palha, bagaço e folhagens. Parte desses materiais descartados são retirados na primeira etapa do processo e deixados no campo, para serem utilizados como ração de animais ou incinerados. Os resíduos, apesar da diversidade de estrutura e composição, são formados basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. O material celulósico também pode ser obtido, em larga escala, de outras fontes, como resíduos urbanos e industriais e resíduos de madeira (CARDONA & SÁNCHEZ, 2007).

Uma das matérias-primas lignocelulósicas utilizado em larga escala na Amazônia brasileira são os caroços de açaí, Lindolfo *et al.*, (2020), as suas palmeiras tem ocorrência abundante nas planícies de inundação do estuário amazônico (HEINRICH *et al.*, 2011; SABBE *et al.*, 2009). Os frutos do açaí *in natura* têm grande importância econômica para a agroindústria, bem como atividades extrativistas de comunidades rurais do estado do Pará (DEL Pozo-Insfran *et al.*, 2004).

Ao processar / extrair a polpa e a casca para produzir um suco espesso e de cor púrpura Sabbe *et al.*, (2009); Pompeu *et al.*, (2009), um resíduo é gerado Tavares *et al.*, (2020); Barbosa *et al.*, (2019), os caroços de açaí, um resíduo lignino-celulósico rico em biomassa e com grande potencial para o uso energético (BUFALINO & DE LIMA, 2018; CASTRO *et al.*, 2019). Nas safras 2016-2017 foram produzidas no Brasil cerca de 1200-1274 milhões de toneladas de frutos de açaí, sendo o estado do Pará o principal produtor (94%), gerando grande quantidade de resíduos sólidos (DEL Pozo-Insfran *et al.*, 2004; DE LIMA *et al.*, 2004)

Os resíduos lignocelulósicos são atualmente utilizados para gerar eletricidade a partir da queima. As matérias-primas lignocelulósicas são materiais recalcitrantes. Eles requerem processamento de pré-tratamento para solubilizar as frações de hemicelulose e lignina, aumentar a proporção de celulose na biomassa e, eventualmente, recuperar a glicose da celulose. Outras funções do pré-tratamento incluem o aumento da área superficial, a redução da cristalinidade da celulose e a despolimerização de macromoléculas. No entanto, quando se considera a necessidade de processar grandes volumes de resíduos lignocelulósicos, visando a utilização de biomassa como substituto do petróleo, uma tecnologia chave é a pirólise rápida que converte os resíduos sólidos em bio-óleo (SAIKKU *et al.*, 2012).

Os processos termoquímicos mais comuns para degradação/ transformação de biomassa em produtos e/ou produtos químicos podem ser classificados em quatro categorias gerais: pirólise lenta, pirólise instantânea, gaseificação e pirólise rápida. Essas técnicas referem-se ao uso de biomassa como combustível e envolvem alto aporte de energia para quebrar o teor de lignina, geralmente necessitando de altas temperaturas ($> 600^{\circ}\text{C}$).

Assim podemos destacar a pirólise que consiste em um processo de conversão térmica da biomassa em energia, onde, em um ambiente inerte, se utiliza elevadas temperaturas produzindo produtos gasosos, líquidos e sólidos (Biocarvão ou *biochar*). O rendimento e as propriedades dos produtos dependem da natureza da biomassa e do tipo do processo de pirólise (tipo de reator, temperatura, catalisador) (FERDINAND, *et al.*, 2012).

Carvões ativados, carvão vegetal, biocarvão ou biochars são usados para várias finalidades, desde a remediação de solos até o tratamento de águas residuárias. Entre estes, os usos mais comuns são para tratamento de efluentes por adsorção Cazetta *et al.*, (2016); García *et al.*, (2018), catálise e como agente redutor químico (Liu e Astruc, 2018). Além disso, é relatado em outros estudos que a demanda mundial por carvões ativados aumentou drasticamente (aumentando 8,1% ao ano para 2,1 milhões de toneladas métricas em 2018) (Maneerung *et al.*, 2016). O “processamento de um resíduo para tratamento de outro resíduo” é um dos “pontos-chave” do conceito de Economia Circular Industrial (ICE). Esse é o conceito de agregação de valor aos resíduos e efluentes de processos industriais, que de outra forma seriam descartados, causando degradação ao meio ambiente e aumento de custos (Clark *et al.*, 2016; Fraga *et al.*, 2018).

Neste contexto este trabalho, propõe-se a investigar, os parâmetros da adsorção líquida do biocarvão (*biochar*) obtido no processo de pirólise em escala de bancada dos caroços de açaí nas temperaturas de 400°C e 450°C, realizando o tratamento químico (Impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 mol.L⁻¹, bem como realizar testes de capacidade de adsorção do ácido acético (adsorvato) em superfície do biochar (adsorvente) utilizando diferentes concentrações do ácido em soluções aquosas, além de avaliar sua adsorção líquida de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich e sua cinética de adsorção e a partir de sua ativação química com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 2 mol.L⁻¹, e avaliando também a sua morfologia para o possível reaproveitamento desse material.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Produção de adsorventes a partir da pirólise de caroços de açaí, resíduos sólidos, encontrados na Região Metropolitana de Belém (RMB).

2.2 ESPECÍFICOS

- Investigar a influência do processo de ativação química com ácido clorídrico (HCl), na capacidade de absorção de ácido acético (CH_3COOH) em solução aquosa;
- Caracterização morfológica, textural e a cristalografia do biocarvão ativado quimicamente com HCl via MEV, EDS, BET e DRX;
- Investigar a cinética de adsorção de ácido acético em carvão produzido via pirólise de sementes de açaí, ativado quimicamente com HCl;
- Determinar a ordem da cinética de adsorção, aplicando modelos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem;
- Aplicar os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich na regressão dos dados experimentais e equilíbrio, determinando os parâmetros das isotermas de adsorção.

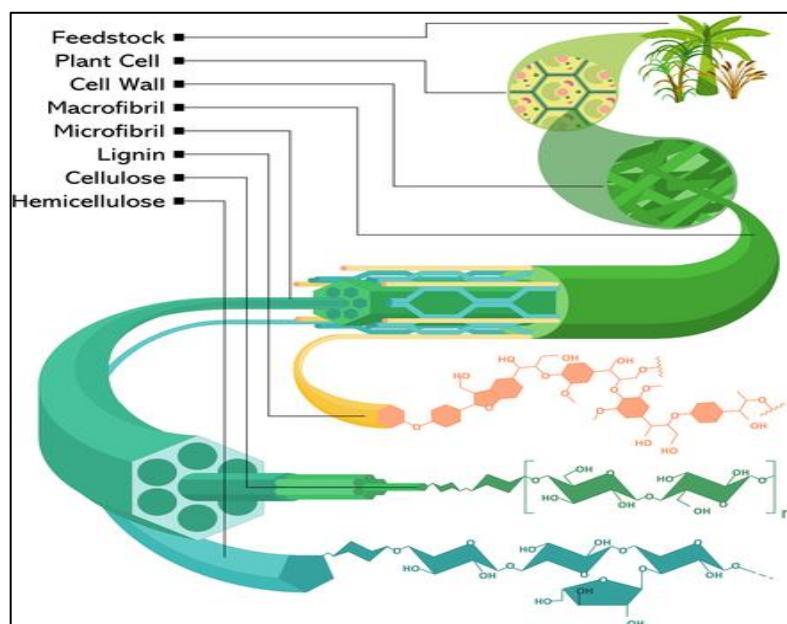
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa é um material biológico, fonte de carbono renovável, que abrange uma ampla variedade de espécies vegetais e animais, onde na maior parte das vezes são alimentos, forragens, plantas ou resíduos. A biomassa apresenta um grande potencial para substituir uma ampla diversidade de produtos derivados de fontes não renováveis no setor energético; gerando energia, calor, combustíveis, materiais e produtos químicos, no entanto, utilizá-la de maneira estratégica ainda é um desafio considerável (WANG *et al.*, 2014; GHORBANNEZHAD *et al.*, 2020).

A biomassa lignocelulósica é composta por três componentes majoritários: pela celulose, hemicelulose e lignina, sendo que a concentração de cada um desses componentes varia de espécie para espécie de vegetal. A lignocelulose está presente nas células dos vegetais, dando sustentação à parede celular, conforme demonstrado na Figura 1 (PETRECHEN, 2017; ZAMPIERI, 2011). 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).

Figura 1 - Composição da biomassa lignocelulósica



FONTE: (MAGALHÃES *et al.*, 2019).

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 hemicelulose é composta por açúcares (heteropolissacarídeos) com cinco átomos de carbono, tais como: xilose e arabinose, e com seis átomos de carbono como a galactose, glicose, manose, e ácido glicurônico. A hemicelulose possui menor peso molecular e menor grau de polimerização que a celulose, apresentando uma estrutura amorfada e ramificada e é o segundo componente em maior quantidade na biomassa lignocelulósica (HUANG *et al.* 2013).

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).

A lignina, diferentemente da celulose e hemicelulose, é caracterizada por uma estrutura poliaromática. Assim, a lignina é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada, devido ao alto teor de carbono e a estabilidade dos anéis aromáticos. É termicamente mais estável que a celulose e a hemicelulose (WANG *et al.* 2017).

3.2 MATÉRIA-PRIMA (CAROÇOS DE AÇAÍ – *EUTERPE OLERACEA*)

3.2.1 Economia e disposição inadequada

O açaizeiro é uma espécie de palmeira amplamente distribuída na região amazônica, constituindo um produto de grande relevância socioambiental e

econômica para a região (CRUZ JUNIOR, 2010). O Estado do Pará é o maior produtor nacional de açaí, a sua produção foi cerca de 150 mil toneladas, com valor de produção de R\$ 465,5 milhões. A maior parte do plantio ocorre no nordeste paraense, região do Salgado, responsável por 100,2 mil toneladas em 2019. Os municípios de Limoeiro do Ajuru e Oeiras do Pará registraram 42 mil e 26,5 mil toneladas, respectivamente (IBGE, 2019).

No Brasil, a colheita do açaí é importante para a economia, principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país, pois a comercialização da celulose gera empregos, movimenta a economia, fornece alimentos e, consequentemente, renda para a população local.

De acordo com a última pesquisa do IBGE, o relatório da Produção Agrícola Municipal (PAM), de 2016 a 2017, mostrou que a colheita agrícola nacional de açaí aumentou de 1,10 para 1,33 milhão de toneladas (aumento de 22% de 2016 a 2017) e gerou receita de US \$ 1,67 bilhão em 2017 (IBGE, 2017). O maior estado produtor foi o Pará, com 98,3% da safra total nacional.

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 nos 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).

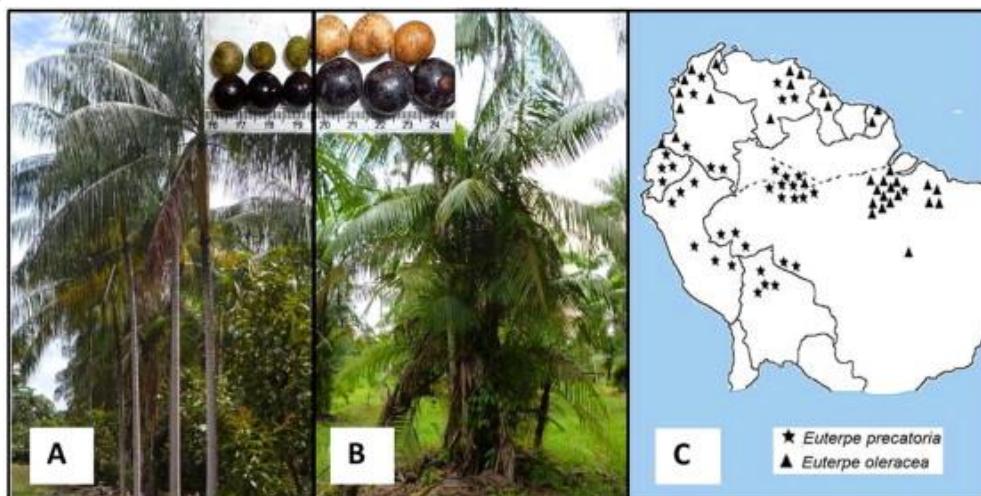
Esse resíduo precisa ser removido e encaminhado a um destino final que não venha causar impactos ao meio ambiente (GODOY, 2013; WANG *et al.*, 2013). Neste contexto, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos regulamentou a proibição, a partir de agosto de 2014, sobre a disposição em aterro sanitário de qualquer resíduo passivo de reaproveitamento (PNRS, 2011).

3.2.2 Definição e composição

O gênero *Euterpe* possui cerca de 30 espécies localizadas na América Central e do Sul e distribuídas por toda a bacia amazônica. As três espécies que ocorrem com mais frequência são *E. oleracea*, *E. precatoria* e *Euterpe edulis*. No entanto, apenas

as duas primeiras espécies são comercialmente utilizadas para seus frutos. A principal diferença entre as duas espécies é a forma como as palmas crescem. A *E. precatoria* é nativa do estado do Amazonas, popularmente conhecido como “açaí-do-amazonas” e é encontrada na Bacia do Rio Amazonas, em uma área de terras altas e baixas, mais comumente vista ao sul do equador (Choi, Lee, Lee, Lee, & Park, 1998) e especialmente na Amazônia ocidental (Figura 2).

Figura 2 - Sementes e palmeiras de (A) *E. precatoria* e (B) *E. oleracea* e (C) distribuição botânica das duas espécies.



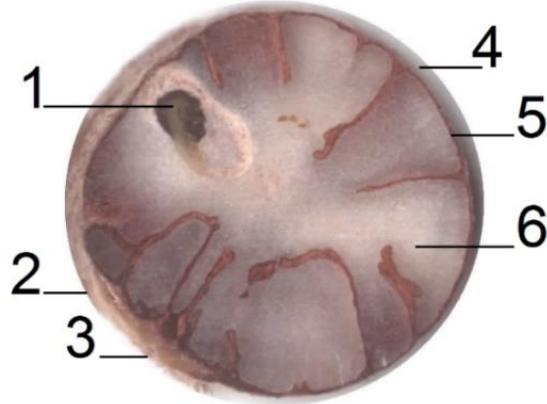
Fonte: YAMAGUCHI *et al.*, (2015)

Por outro lado, *E. oleracea*, popularmente conhecida como “açaí-do-pará”, é encontrada principalmente em terras de várzea e em áreas de várzea do estuário do rio Amazonas, nas propriedades brasileiras do Pará, Maranhão, Tocantins, Amapá e também na Guiana e na Venezuela. Apesar da maior quantidade de espécimes de Euterpe concentrada no lado oriental da floresta amazônica, também é observada na área setentrional da América do Sul (Choi *et al.*, 1998, Muñiz-Miret *et al.*, 1996).

E. oleracea é uma palmeira multicaule, com até 25 hastes por touceira. Os troncos em adultos têm alturas que variam entre 3 me 20 me um diâmetro de 7 cm a 18 cm. Cada haste contém, em sua extremidade, um conjunto de 8–14 compostos, folhas pinadas e arranjo em espiral, com 40 – 80 pares de folíolos, opostos ou subpostos. A inflorescência deste açaí é a folha abaixo, protegida do sol; isso é diferente de outras espécies do gênero Euterpe, onde a inflorescência é disposta quase horizontalmente Henderson (1995).

O principal resíduo da indústria de processamento do açaí, o miolo do fruto é uma semente oleaginosa, 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), hemicelulóse 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 3 a seguir, representa as partes que compõe o fruto do açaizeiro.

Figura 3 - Anatomia do caroço de açaí



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).

Castro (2019) realizou análises físicas e morfológicas dos caroços do açaí, após ser submetidos ao tratamento térmico de secagem, coletados nos estabelecimentos da Região Metropolitana de Belém/PA (Tabela 1): teor total de umidade (%); teor de voláteis, teor de cinzas (%), carbono fixo (%), poder calorífico superior (MJ/kg), morfológica (Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)).

Tabela 1 - Caracterização Física dos Caroços de Açaí in natura.

Análises	Sementes Açaí (in natura)
Umidade (%)	12,45

Teor de Materiais Voláteis (%)	85,98
Teor de Cinzas (%)	0,42
Carbono Fixo (%)	13,60
Poder Calorífico Superior (MJ/mg)	18,21

Fonte: CASTRO (2019).

Os resultados encontrados por CASTRO (2019) para a caracterização física dos caroços de açaí *in natura* revelaram um aumento de 50% para o teor de umidade quando comparado com outros autores que utilizaram outras espécies do fruto.

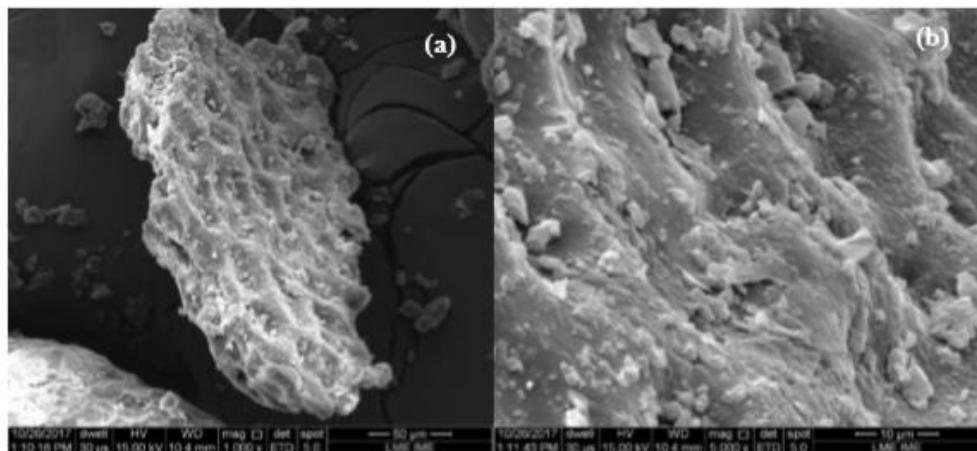
Em relação ao teor de materiais voláteis, de 85,98%, encontrado pelo autor, pode-se verificar que está em consonância com Farias (2012) que realizou pesquisas com outros tipos de biomassas e encontrou valores entre 70-90%. Para o teor de cinzas foi obtido valor baixo de 0,42%, pode-se considerar satisfatório, em razão de elevados teores apresentarem problemas nas reações de pirólise obtidas por Rambo (2013).

Com relação a porcentagem de carbono fixo (13,60%), esse valor foi menor que os resultados comparados com Paiva (2019) de 17,21% e Rambo (2013) com valor de 18,50%, isso ocorreu devido ao seu elevado teor de materiais voláteis e o baixo teor cinzas, uma vez que, esses parâmetros influenciam diretamente nessas análises, podendo ser justificada a partir da equação para o cálculo do teor de carbono fixo.

Para os resultados de poder calorífico superior obtido, observa-se valores semelhantes aos resultados comparados com Paiva (2019), de 18,78 MJ/kg e Rambo (2013) valor de 18,60 MJ/kg, mostrando uma coerência do resultado quando avaliamos o poder calorífico superior de outras biomassas de origem lignocelulósica.

A partir do registro em alta definição por microscópio eletrônico de varredura (MEV), a Figura 4 com zoom entre 1000x e 5000x mostra a análise da morfologia das amostras de caroços de açaí seco.

Figura 4 - Micrografias Sementes de açaí *in natura* (a) 1000 x e (b) 5000x.



Fonte: CASTRO (2019).

As ampliações mostram o material com uma estrutura natural agregada, amorfia e homogênea com formas irregulares, mostrando a presença de células fechadas (cavidades côncavas), constatado pelo autor. O resultado da análise de EDS (Tabela 2) realizado pelo autor, permitiu observar que elementos como carbono (C) e oxigênio (O) estão presentes como os principais componentes nos caroços de açaí seco.

Tabela 2 - Análise de EDS das sementes de açaí in natura

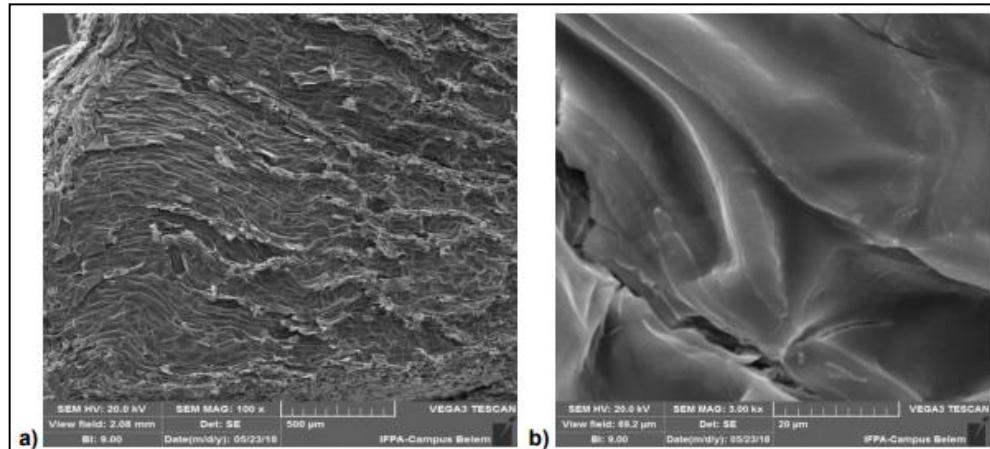
Elementos Químicos	Massa (peso%)	Massa Atômica (peso%)
Carbono	79,28	83,64
Oxigênio	20,71	16,36
Total (%)	100,0	100,0

Fonte: CASTRO (2019).

Vasconcelos *et al.*, (2019) realizaram a caracterização microestrutural do endocarpo do açaí, também conhecido como caroços, pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratometria de Raios-X (DRX). Em sua análise de índice de cristalinidade da semente de açaí que foi determinado por meio do DRX, o difratograma apresentou picos largos com baixa intensidade nas seguintes posições 16°, 20°, 23° e 25° que se referem à região cristalina da celulose.

Quanto ao MEV as imagens (figura 5) do endocarpo do açaí in natura revelaram uma superfície com rugosidade e filamentos tubulares iguais à micro poros. Este padrão também pode ser observado nos estudos de Barreira (2009).

Figura 5 - Micrografias do endocarpo do açaí.

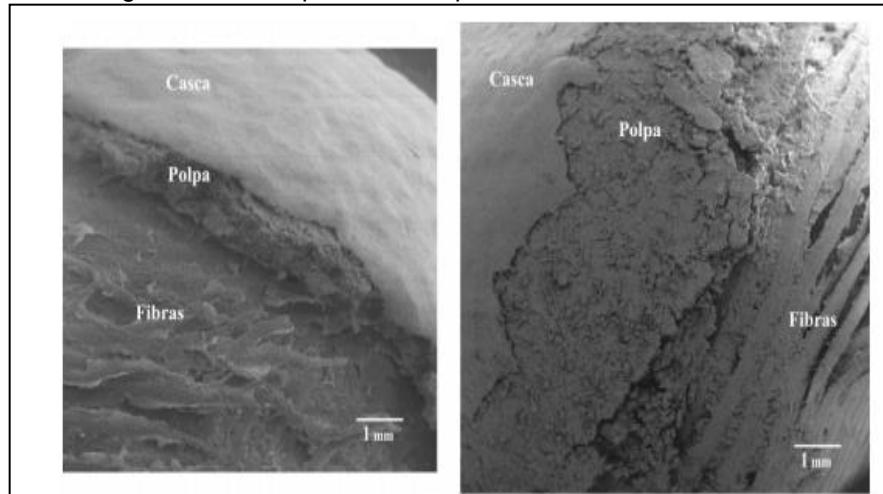


Fonte: Vasconcelos *et al.*, (2019).

Legenda*: a) ampliação de 100x e b) ampliação de 3.00 kx.

Martins *et al.*, (2009) também avaliaram a caracterização morfológica das fibras do mesocarpo e do caroço do açaí. As micrografias do fruto do açaí obtidas por MEV (figura 6) revelaram as fibras do mesocarpo localizadas entre a polpa e o caroço. A partir das imagens, pode-se observar que o epicarpo é delgado em relação à polpa e que as fibras recobrem o caroço de forma compacta e, em algumas regiões alinhadas, sendo que o maior volume dos frutos é constituído pelo caroço.

Figura 6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do fruto do açaí

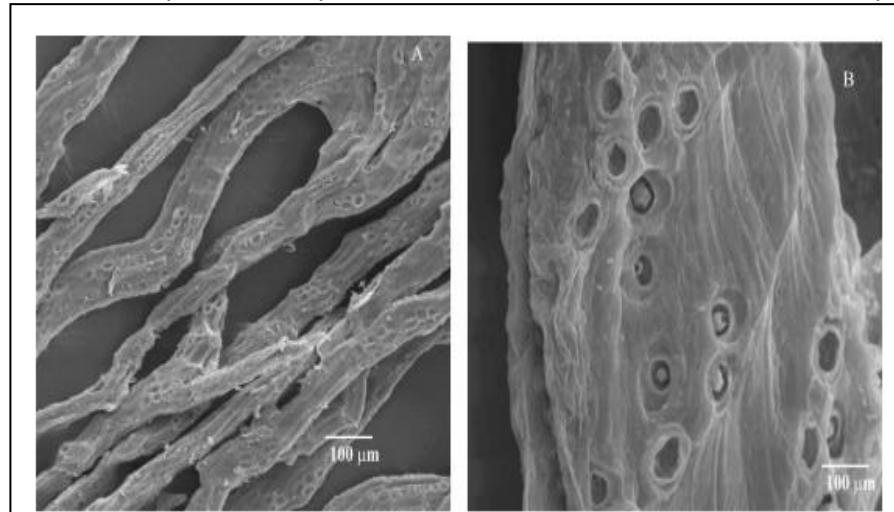


Fonte: MARTINS *et al.*, (2009)

A Figura 7 apresenta micrografias das fibras que recobrem o caroço do açaí. Na imagem está presente uma parte do feixe destas fibras após o tratamento com

HCl, podendo-se observar que elas não possuem superfície homogênea ou lisa e são recobertas com células do parênquima. Puderam observar também que possuem forma irregular, não podendo ser classificadas como esféricas ou elípticas.

Figura 7 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da fibra do mesocarpo do açaí.



Fonte: MARTINS *et al.*, (2009)

3.3 TECNOLOGIAS DE APROVEITAMENTO DA BIOMASSA

3.3.1 Adsorção

A água é um constituinte essencial do planeta Terra, que desempenha um papel muito importante no bom desempenho do ecossistema terrestre. Obter água potável e pura agora é uma tarefa desafiadora em diferentes partes do mundo. O crescimento geométrico da população mundial, das atividades domésticas e agrícolas, a crescente industrialização, a civilização tecnocrática moderna e outras mudanças geológicas, ambientais e globais, causa um aumento gradual na poluição da água. Recentemente, vários produtos químicos tóxicos, como micropoluentes, compostos de ftalatos desreguladores endócrinos, produtos de cuidados pessoais e pesticidas e foram encontrados em níveis perigosos em água potável em todo o mundo. Portanto, vários tipos de problemas de saúde em seres humanos são relatados devido à poluição da água (BHATNAGAR *et al.*, 2015).

A água contaminada é uma das questões mais desafiadoras porque é uma grande ameaça à saúde humana e à existência de relação simbiótica entre o ser

humano e o meio ambiente (LATA & SAMADER, 2016). Tendo em vista a gravidade da contaminação da água causada pela alta concentração de compostos nocivos. Há uma necessidade urgente de desenvolver um tratamento técnico, economicamente viável e ecologicamente correto para eliminá-los da água. Para preservar a saúde humana e restaurar a simbiose ambiental. É necessário purificar a água e manter nosso ambiente limpo, o que requer uma nova técnica inovadora para a criação de adsorventes altamente eficazes e meios de filtração eficientes (KLOSE & RINCON, 2016; LUA *et al.*, 2006).

Em escala industrial, as tecnologias de tratamento de água e esgoto têm evoluído nos últimos anos para a remoção de diversos poluentes aquáticos. Os conceitos de purificação de água descobertos até agora incluem filtração, ultrafiltração e diálise Kumar *et al.*, (2015), osmose reversa, extração por solvente Zhang *et al.*, (2006), oxidação avançada Matilainen & Sillanpää (2010), evaporação, coagulação, floculação Aguilar *et al.*, (2010), tratamento aeróbio e anaeróbio, lodo ativado, redução microbiana Quijano *et al.*, (2017), adsorção Ahmad *et al.*, (2012), troca iônica e separação magnética (COMSTOCK & BOYER, 2015).

Adsorção é uma técnica de separação familiar conhecida desde os primórdios da ciência e considerada um método eficiente e amigável para a eliminação de uma ampla gama de poluentes tóxicos de águas residuárias (DANISH *et al.*, 2010; DANISH *et al.*, 2011; DANISH *et al.*, 2016). Foi descoberto que é um método melhor do que outros para tratamento de águas residuárias em termos de simplicidade de projeto, custo inicial, facilidade de operação e sensibilidade a poluentes nocivos.

O carvão ativado é um termo usado para designar materiais ricos em carbono que contêm uma estrutura de poro interno bem construído. A alta área de superfície, macro, meso e microporos bem organizados e uma ampla gama de grupos funcionais químicos presentes na superfície do carvão ativado tornam-no um material versátil com inúmeras aplicações. Os carvões ativados foram globalmente reconhecidos como o adsorvente mais antigo, amplamente utilizado e mais popular nas indústrias de tratamento de água e esgoto (BHATNAGAR *et al.*, 2013).

Tem sido usado como um adsorvente versátil contra uma ampla gama de poluentes solúveis em água e gases. Seu uso extensivo como um adsorvente abrange a remoção de sabor, odor, cor indesejável e outras impurezas inorgânicas e orgânicas de águas residuárias industriais e urbanas, recuperação de solventes e controle de poluição do ar de locais habitados. Eles são cada vez mais usados no campo da

indústria farmacêutica para a remoção de cor de xaropes; para a remoção de toxinas ingeridas do corpo humano; para as infecções bacterianas em certas doenças; para a recuperação de ouro, prata e outros metais nas indústrias de hidro metalurgia; e como catalisadores e suportes de catalisadores. Eles também são conhecidos por suas aplicações na indústria de fabricação de filtros de máscara de gás, indústrias de processamento de alimentos, indústrias químicas e dispositivas de controle de poluição automotiva (DANISH *et al.*, 2011).

Apesar de suas enormes aplicações industriais, o maior obstáculo no uso frequente de carvões ativados nas indústrias é o custo de produção e métodos vagos associados aos processos de produção e regeneração (LATA *et al.*, 2008). No início do desenvolvimento dos carvões ativados, acreditava-se que o carvão era uma fonte afluente de carbono; portanto, foi considerado o melhor material precursor para a conversão de carvão ativado com grande área superficial. As minas de carvão são limitadas e não renováveis. Portanto, o paradigma mudou para recursos renováveis, como biomassa ou qualquer resíduo rico em carbono para a produção de carvão ativado (ZHANG *et al.*, 2006).

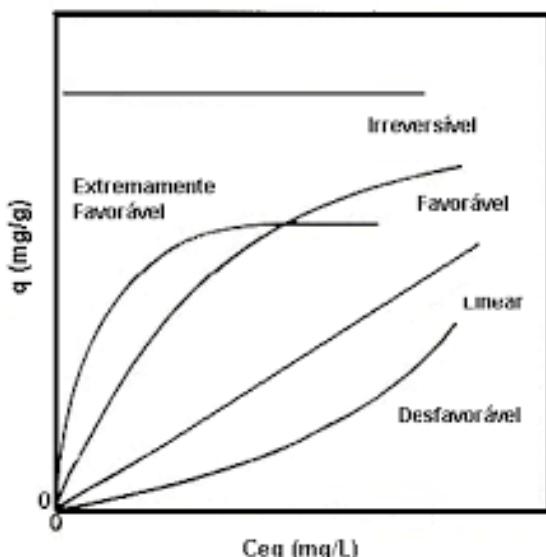
Todos os recursos naturais que podem ser cultivados através das atividades agrícolas em curto período de rotação do cultivo considerados como recursos renováveis. E a maioria das biomassas de resíduos agrícolas contém constituintes químicos com alto teor de carbono, o que os torna precursores adequados para a produção de carvão ativado. A utilização de biomassa para produzir carvão ativado é uma abordagem inteligente na estratégia de controle de poluição de duas maneiras. Primeiro, ele pode fixar o carbono da biomassa que impede a produção de CO₂ ou CH₄; e, segundo, produz carvão ativado que é industrialmente útil e materiais ambientalmente benignos que podem penetrar no solo e entrar no processo do ciclo natural do carbono (LATA & SAMADER, 2016).

A conversão de caroços de açaí em material rico em carbono também pode resolver questões ambientais, como o acúmulo de resíduos agrícolas, que causam poluição do ar e da água durante o processo de degradação natural (NOR *et al.*, 2013). Disponibilidade de subprodutos de baixo custo da produção de biomassa e a indústria de processamento tem se mostrado uma potencial matéria-prima para a síntese de carvões ativados (ZHOU *et al.*, 2010).

3.3.2 Isotermas de adsorção

Para Bohn *et al.*, (1979) as Isotermas de adsorção (Figura 8) são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente.

Figura 8 – Tipos de isoterma de adsorção



***Legenda:** q : quantidade máxima de soluto retido no adsorvente (mg de soluto/g de adsorvente); C : concentração de equilíbrio do soluto (mg de soluto/L).

Fonte: Adaptado de MCCABE *et al.* 1993. Apud SOUZA DOS SANTOS (2019).

A concentração de adsorbato em função da quantidade adsorvida em equilíbrio é uma relação importante na determinação da natureza de atração para um determinado sistema de adsorção. Além disso, a análise dos dados de equilíbrio é útil para o projeto da unidade de adsorção. As isotermas de dois parâmetros amplamente utilizadas, como Langmuir, 1916, Freundlich, 1906, Temkin (Temkin e Pyzhev, 1940), BET (Brunauer *et al.*, 1938) e Dubinin-Radushkevich (Özcan *et al.*, 2005); e isotermas de três parâmetros como Sips (1948).

- **Modelo de Freundlich**

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (Bohn *et al.*, 1979). A Equação 01 representa a expressão para a capacidade de adsorção Q_e para modelo de Freundlich:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

Q_e é a quantidade adsorvida de soluto por grama de adsorvente (mg/g);
 K_F é a constante de Freundlich (mg/g);
 n é um parâmetro empírico

A constante de Freundlich é associada à capacidade de adsorção e o valor de n , apesar de ser empírico, é usado para indicar se a adsorção é favorável quando está no intervalor de $1 < n < 10$. A Equação 2 consiste na expressão linearizada de Freundlich.

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Equação (2)}$$

- **Modelo de Langmuir**

A equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se em três suposições: (a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto; (c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. A forma mais comum da equação de Langmuir é:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

KL é a constante de Langmuir que representa a capacidade de adsorção teórica em uma monocamada (L/g);
 Qm é constante relacionada com a energia de adsorção (L/mg);
 Ce é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L);
 Qe é a quantidade adsorvida de adsorvato por grama de adsorvente (mg/g).

A Equação 4 consiste na expressão linearizada de Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} \cdot C_e$$

A partir do parâmetro de equilíbrio RL pode-se prever a forma da isoterma, com a indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. A Equação 05 expressa como RL pode ser calculado:

$$R_L = \frac{1}{1 + Q_m \cdot K_L} \quad \text{Equação (5)}$$

Determinado o valor do parâmetro de equilíbrio RL determina-se qual tipo de isoterma de Langmuir segundo a possibilidade de adsorção tem-se para os dados ajustados. O Quadro 1 mostra a relação entre RL e o tipo de isoterma de Langmuir.

Quadro 1 - Fator de separação RL e o tipo de isoterma de Langmuir

Fator de Separação (RL)	Tipo de Isoterma
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Reversível

Fonte: Adaptado de LESSA (2019). Apud DE SOUZA DOS SANTOS (2019)

3.3.3 Pirólise de Biomassa

De acordo com estudos e pesquisas, a biomassa é estimada como a terceira maior fonte de energia renovável do mundo Gutowska *et al.*, (2007), mas é difícil determinar com precisão as quantidades reais de biomassa produzida anualmente

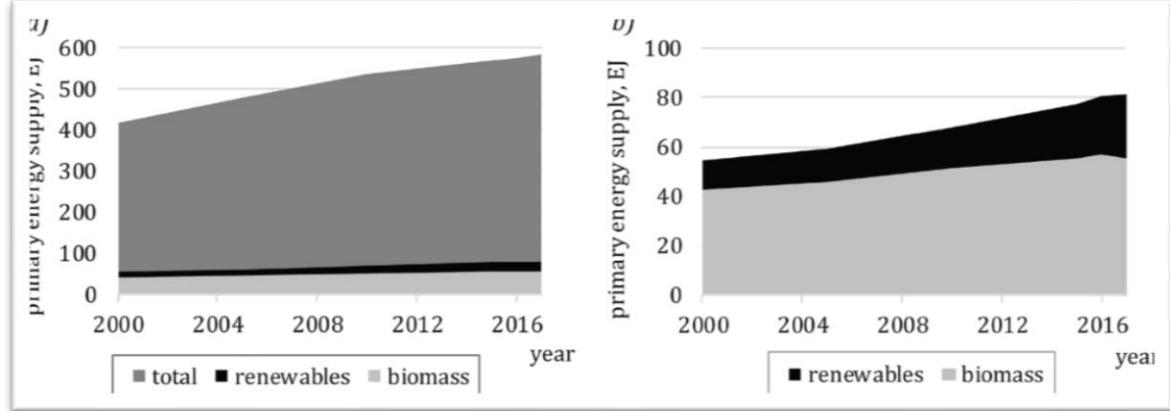
(RAFAL BAL, 2006). Uma parte dos recursos disponíveis é usada para a produção de energia e apenas as quantidades de material realmente usada podem ser determinadas com precisão. A produção global de energia a partir da biomassa tem crescido de forma constante nos últimos anos, conforme mostrado na tabela 3 (WBE 2019; IEA, 2020). Os dados podem ser visualizados na figura 9.

Tabela 3 - Fornecimento de energia primária, EJ (Mundial).

Ano	Total	Renováveis	Biomassa
2000	420	54,7	42,8
2005	481	59,4	45,9
2010	539	68,2	51,2
2015	572	77,8	55,1
2016	576	80,6	56,5
2017	585	81,1	55,6

Fonte: KACZOR *et al.*, (2020)

Figura 9 - Fornecimento mundial de energia primária no período de 2000 á 2017



Legenda*: a) fornecimento total de fontes renováveis e fornecimento apenas de biomassa b) ampliação na imagem no fornecimento de fontes renováveis e biomassa.

Fonte: KACZOR *et al.*, (2020).

O fornecimento total de energia inclui a energia produzida a partir de combustíveis fósseis, nucleares e fontes renováveis. O fornecimento total de energia mundial cresce constantemente e o uso de fontes de energia renováveis também está aumentando, das quais a biomassa é a fonte dominante, nos últimos 12 anos, a parcela da energia proveniente da biomassa na energia produzida a partir de todas as

fontes renováveis constituiu 70 – 80%. Por enquanto, a participação da biomassa apenas acompanhou a tendência de crescimento geral na produção global de energia, mas para transformar a engenharia de energia tradicional em "verde", o desenvolvimento de uma energética baseada em biomassa e fontes renováveis deve se tornar muito mais dinâmico do que antes.

Dependendo da origem, diferentes formas de biomassa apresentam propriedades diferentes e, portanto, os vários problemas associados ao seu uso. Assim, geralmente é proposta para processar a biomassa uma gama de métodos disponíveis (KARCZ *et al.*, 2010; McKENDRY, 2002).

Os métodos térmicos parecem ser um grupo ecologicamente promissor, devido à possibilidade de empregar fonte renovável como fonte de calor necessária ao processo. Os métodos térmicos permitem mudar a forma do material original para um mais facilmente trabalhável ou utilizável, alterar as propriedades físicas (por exemplo, aumento da porosidade) e alterar as propriedades químicas (decomposição térmica em substâncias separadas com composição e propriedades diferentes).

Um dos métodos de decomposição térmica é a pirólise, durante o seu processo ocorre um grande número de reações diferentes, nas quais estão envolvidas substâncias originalmente presentes na matéria-prima, bem como substâncias intermediárias e produtos finais (RANZI *et al.*, 2008; BANYASZ *et al.*, 2001; DEMIRBAS, 2007).

Como resultado da pirólise, os produtos são obtidos diretamente em duas formas: sólida e gasosa. Uma parte da fração gasosa é então condensada, formando o chamado bio-óleo. No entanto, às vezes na literatura apenas voláteis (todas as substâncias gasosas) e biocarvão, são mencionados, nomeando todo o processo de desvolatilização de biomassa. Ainda assim, a tendência é a diferenciação dos produtos em três grupos figura (10).

Figura 10 - Produtos obtidos do processo de pirólise dos caroços de açaí



Legenda*: Da esquerda para a direita > gases não condensáveis, bio-óleo, biocarvão ou *biochar*.
Fonte: CASTRO (2019).

Os principais componentes elementares da biomassa (a exemplo da madeira, palha, lodo de esgoto, caroços de açaí) são, de acordo com Di Blasi, (2008); Sobek & Werle (2020): carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, cinzas, umidade, cloro, flúor, mercúrio e alguns outros metais pesados. Outra composição é frequentemente adotada, incluindo: celulose, hemicelulose e lignina, que são polímeros, e a estrutura de sua molécula é baseada em carbono, hidrogênio e oxigênio, às vezes incluindo também outros elementos como nitrogênio. A celulose e a hemicelulose são polissacarídeos (carboidratos complexos) feitos de moléculas de açúcar simples. A lignina é feita de moléculas derivadas de álcoois fenólicos. O símbolo químico da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$ onde n é o número de resíduos de glicose. O símbolo químico da hemicelulose e lignina não é homogêneo, porque os termos hemicelulose e lignina se referem a grupos inteiros de substâncias, mas pode ter a seguinte aparência: $(C_5H_8O_4)_n$ para hemicelulose e $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$ para lignina (RANZI *et al.*, 2008).

▪ Bio-óleo

O Bio-óleo é um líquido escuro e denso, predominantemente composto por hidrocarbonetos mais pesados, derivados de furanos, álcoois, fenóis, ésteres, aldeídos e água, provenientes da umidade da matéria-prima, bem como de reações durante o processo. Conforme a biomassa bruta é aquecida, substâncias gasosas são liberadas - uma mistura de gases condensáveis (bio-óleo) e não condensáveis (gás). O Bio-óleo ainda pode reagir (reações secundárias) tanto com substâncias em fase gasosa (então as reações são homogêneas) quanto com substâncias em fase sólida,

biocarvão (em reações heterogêneas) (KIM, 2015; KIM *et al.*, 2012; MORAES *et al.*, 2012).

Em reações homogêneas, o Bio-óleo se transforma em substâncias gasosas mais leves, aumentando o rendimento da fração de gás (denominado craqueamento do Bio-óleo: bio-óleo→gás), enquanto em reações heterogêneas o Bio-óleo se transforma em gases ou sólidos mais porosos, aumentando assim o rendimento do gás e do carvão (chamada repolimerização: bio-óleo→ biocarvão). A ocorrência de reações secundárias do Bio-óleo depende se ele tem contato com o biocarvão (reações heterogêneas) ou se a temperatura da mistura de gases é suficientemente alta (reações homogêneas) (DI BLASI *et al.*, 2000; DI BLASI *et al.*, 2001; SCOTT *et al.*, 1985; SCOTT *et al.*, 1984).

As primeiras reações dependem do tamanho das partículas de biomassa (quanto maiores às partículas, mais tempo os gases permanecem dentro da partícula antes de escoar). A ocasião para o segundo grupo de reações depende, entre outros, da construção do reator pirolítico (tamanho da zona de aquecimento) e a rapidez de transporte dos produtos fora da zona de reação para o condensador (AKHTAR & AMIN, 2012).

■ Biogás

O biogás é uma parte não condensável das substâncias gasosas emitidas, é formado principalmente por CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos leves. Ele pode ser obtido a partir de vários tipos de resíduos como industriais, agropecuários, florestais ou ainda resíduos sólidos urbanos. E vem sendo utilizado como fonte energética para ser aplicado em motores de combustão interna, turbinas, queima em fogões, caldeiras, secadores ou em veículos. Para cada tipo de utilidade atribuída ao biogás existe um sistema de geração, de coleta, de tratamento ou até mesmo de recuperação (ALBARRACIN, 2016).

Além da utilização como biocombustível, nota-se uma potencial fonte de gás de síntese que pode ser utilizado na própria pirólise por meio de queima direta, reutilizando-o como alimentação do processo. Ocorre, ainda, a formação de outros produtos, com destaque para os extractos ácidos como ácido acético, fórmico, butanol, propanol, entre outros. Atualmente o biogás é amplamente empregado na agricultura, sendo utilizado como inseticida natural, adubo orgânico e fungicida (GEORGE, 2011; GUEDES *et al.*, 2018).

Também são produzidos alcatrões, cinzas e, como contaminantes dos gases, compostos nitrogenados, principalmente NH₃ e HCN. Os gases que apresentam essa característica devem passar por tratamento de controle dos contaminantes para que sejam utilizados em motores e turbinas, caso contrário só poderá ser utilizado para produção de eletricidade ou geração de calor (FIGUEIREDO, 2011).

- **Produção de biocarvão ou *biochar* para tratamento de efluentes**

Biocarvão ou *Biochar* consiste em um produto rico em carbono obtido por pirólise (decomposição termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio) de várias biomassas (como madeira, resíduos agrícolas (caroços de açaí), esterco, lodo de esgoto, etc.). É utilizado especificamente para aplicação no solo para melhorar suas propriedades químicas, físicas e biológicas, bem como contribuir para a redução da emissão de gases de efeito estufa (Lehmann e Joseph, 2009, Maia *et al.*, 2011).

A disponibilidade de matéria-prima desempenha um papel fundamental na sustentabilidade econômica do *biochar* como um condicionador do solo (Kang *et al.*, 2018). Em geral, o biochar produzido a partir da biomassa vegetal apresenta maior teor de carbono, portanto, maior recalcitrância, enquanto o obtido da biomassa animal apresenta maior teor de cinzas, o que indica níveis mais elevados de macro e micronutrientes (Cantrell *et al.*, 2012).

Além da fonte de biomassa, as condições de pirólise, como temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento, são fatores determinantes nas características do biochar, e a temperatura é o fator chave para definir suas propriedades (TRIGO *et al.*, 2016).

Geralmente, temperaturas mais altas (~700 ° C) produzem um *biochar* com maior área de superfície, maior tamanho de poro e maior recalcitrância (García-Jaramillo *et al.*, 2015). No entanto, o material pode ter um caráter hidrofóbico devido à perda de grupos funcionais hidrofílicos (principalmente, grupos carboxílicos - COOH), da superfície do material, fortalecido pelo uso de temperaturas mais elevadas (Novak *et al.*, 2009, Kang *et al.*, 2018). Por outro lado, se a fonte de biomassa utilizada para a produção do biocarvão é rica em compostos apolares e, portanto, expressa naturalmente caráter hidrofóbico, é possível que o aumento da temperatura possa favorecer a remoção desses compostos, reduzindo assim o caráter hidrofóbico do

biocarvão. Assim, a influência da temperatura de produção na hidrofobicidade do biochar depende do material original.

Vários estudos nos últimos 30 anos se concentraram em tecnologias capazes de explorar plenamente e produzir materiais de valor agregado a partir de diversos tipos de resíduos. Entre esses produtos derivados de resíduos, os carvões ativados surgiram como materiais multifuncionais. A terminologia "*carvão ativado*" ou "*biochar ativado*" é dada a um material rico em carbono que sofre algum tipo de ativação física ou química para melhorar suas propriedades, como estrutura de poros, área de superfície ou composição química de sua superfície. Essas e outras características dependem fortemente não apenas do tipo de ativação, mas também da composição natural da biomassa (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020).

Os carvões ativados já foram testados para muitas aplicações, como armazenamento de energia (Lee *et al.*, 2018), síntese de catalisadores ácidos (Mardhiah *et al.*, 2017), remoção de poluentes (Wong *et al.*, 2018), descoloração de efluentes têxteis (Mohammad Razi *et al.*, 2017) e outros. O foco contínuo agora é a melhoria contínua do desempenho desses materiais, a fim de obter uma melhor experiência de uso em termos de redução de custos, menor produção de resíduos e capacidade de reaproveitamento (WANG *et al.*, 2018).

À medida que a literatura sobre este tópico avança muito rapidamente, o amplo espectro de biomassas exploradas continua se expandindo em um caminho sem fronteiras. Os últimos dez anos de pesquisas valorizaram os resíduos agroindustriais, principalmente os resíduos alimentares, por ser um resíduo biodegradável e gerado em grande volume. Em países como o Brasil, onde a biodiversidade é enorme, sementes de frutas comestíveis, como cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) (Mendonça *et al.*, 2019), babaçu (*Attalea speciosa*) (Hoppen *et al.*, 2019), e pequi (*Caryocar brasiliensis*) (Cardoso *et al.*, 2019), são ótimos exemplos de opções de baixo custo ou mesmo sem custo para a produção de carvões ativados, apresentando características muito interessantes para diferentes finalidades.

Além disso, a literatura também traz estudos sobre a produção de carvões ativados a partir de sementes de tamarindo (*Tamarindus indica*) (Mopoung *et al.*, 2015), romã (*Punica granatum*) (Uçar *et al.*, 2009), uva (*Vitis vinifera*) (Okman *et al.*, 2014), abacate (*Persea americana*) (Rodrigues *et al.*, 2011), etc. A produção de carvões ativados a partir de sementes de açaí amazônico segue essa tendência, por se tratar de um resíduo agroindustrial amplamente produzido no Brasil ($\pm 85\%$ do peso

do fruto é proveniente de sua semente), muitas vezes descartado de forma irregular no meio ambiente, causando danos ambientais impactos na fauna e flora local. O açaí da Amazônia é uma das espécies endêmicas mais conhecidas no Brasil e também um símbolo da nossa cultura alimentar em todo o mundo - tudo por causa da polpa roxa escura, espessa e nutritiva dessa fruta (YAMAGUCHI *et al.*, 2015).

A literatura recente apresenta muitos estudos nos quais o carvão vegetal das sementes do açaí da Amazônia foi ativado (ou não) por meio de abordagens variadas (Tabela 4). No entanto, apenas três testaram a ativação química por KOH (De Souza *et al.*, 2020a; De Souza *et al.*, 2020b; Queiroz *et al.*, 2020). Tendo em vista que a biomassa da semente do açaí amazônico é relativamente nova em termos de síntese de carvões ativados - e que os estudos mencionados foram limitados em síntese - e experimentalmente; ainda faltam conhecimentos não só sobre os efeitos desse tipo de ativação química, mas também sobre as variações de temperatura ou tempo de carbonização.

Tabela 4 - Alguns relatos da literatura sobre a preparação de carvões ativados ou *biochars* a partir de sementes de açaí da Região Amazônica

Autor/ano	Tipo de material	Tipo de ativação	Ativador (ES)	Trabalho
De Souza et al., (2018)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida)	H_3PO_4 HNO_3	Adsorção de corantes têxteis
Ribeiro et al., (2018)	Carvão ativado	Físico (modificação gasosa por CO_2)	CO_2	Adsorção de fenol
De Souza et al., (2019)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida)	H_3PO_4	Adsorção de corantes têxteis
Pessôa et al., (2019)	Carvão ativado	Químico (maceração a seco)	$NaOH$	Tratamento de efluentes têxteis sintéticos e crus
Araújo et al., (2019)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida)	H_2SO_4	Síntese de catalisador para reações de esterificação
Castro (2019)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida)	$NaOH$	Carvão vegetal de caroço de açaí impregnado com $NaOH$ e in natura.
De Souza et al., (2020a)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida)	KOH	Preparação do eletrodo supercapacitor
De Souza et al., (2020b)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida); Físico (modificação gasosa por CO_2)	$FeCl_2$ KOH CO_2	Captura de CO_2
Do Nascimento et al., (2020)	Carvão ativado	Químico (maceração a seco)	$NaOH$	Desintoxicação do hidrolisado de bagaço de sisal
Queiroz et al., (2020)	Carvão ativado	Químico (impregnação úmida)	KOH HNO_3	Remoção de íons metálicos

Fonte: Adaptado de ZAVARIZE (2021).

De Souza *et al.*, (2018) investigaram a adsorção de corantes básicos, como azul, verde, amarelo e vermelho básico em superfícies de carvão ativado. Os carvões foram produzidos por tratamento térmico, pirólise, a 800°C e ativados com H₃PO₄ a 450 °C a partir de caroços de açaí (*Euterpe oleracea*) e cascas de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) como precursor.

Ribeiro *et al.*, (2018) estudaram carvão ativado a partir da ativação dos caroços de açaí a 800 °C sob fluxo de CO₂. Os resultados revelaram que os carvões ativados possuem caráter básico. A faixa de pH ideal para o processo de adsorção é 3,5 – 8 e a dosagem ideal é 0,1 g/50 mL de solução de fenol. A cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 133 mg.g⁻¹ a 25 °C.

De Souza *et al.*, (2019) analisaram, em um sistema de batelada, as características de adsorção do azul básico de soluções aquosas em carvões ativados por H₃PO₄, produzidos a partir de caroços de açaí (*Euterpe oleracea Martius*) e cascas de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*). Os dados de equilíbrio foram analisados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, em diferentes temperaturas e foram mais bem representados pela isoterma de Langmuir. Os processos de adsorção foram considerados favoráveis, exotérmicos e espontâneos. Os carvões ativados de caroços de açaí e casca de castanha mostraram-se excelentes na remoção do azul básico de soluções aquosas.

Pêssoa *et al.*, (2019) utilizaram o resíduo da indústria de processamento de açaí como biomassa em um gaseificador para a produção de energia e *biochar*. A energia gerada na gaseificação do resíduo do açaí foi quantificada em 26 kWe. Além disso, o carvão resultante desse processo foi ativado com NaOH puro e aplicado como bioassorvente de Azul de Metíleno e em corantes reativos de efluentes têxteis brutos. A isoterma de equilíbrio aplicada para ajustar os dados experimentais foi o modelo combinado de Langmuir- Freundlich. Os experimentos cinéticos mostraram que o equilíbrio de adsorção foi alcançado rapidamente, em 20 min. Além disso, o modelo de pseudo-ordem que melhor se ajustou aos dados cinéticos e a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (q_e) foi de 43,45 mg.g⁻¹ com n = 2,26. O *biochar* de açaí ativado também foi investigado na adsorção de água residuária têxtil bruta, que apresentou uma redução de 84,62% na Demanda Bioquímica de Oxigênio do efluente. A Demanda Química de Oxigênio diminuiu de 684 para 350 mg (O₂)·L⁻¹ após o tratamento combinado de coagulação + adsorção.

Araújo *et al.*, (2019) produziram catalisadores ácidos heterogêneos derivados dos caroços de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) e, foram sintetizados por carbonização parcial seguida por sulfonação em um curto tempo de preparação sob condições controláveis. Sua atividade catalítica foi testada na reação de esterificação do ácido oleico com álcoois, com diferentes comprimentos de cadeia, e com um óleo comestível modificado com alto teor de ácidos graxos. A reação catalisada mostrou rendimentos de até 80%, além disso, o catalisador sintetizado permaneceu estável por até três ciclos de reação, apresentando uma redução na eficiência de apenas 8%.

Castro (2019) investigou a produção de biocombustíveis via pirólise, em escala de laboratório, semi-piloto e piloto, de sementes de açaí (*Euterpe oleracea*) in natura e impregnadas com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol.L⁻¹. Os experimentos foram realizados a 350, 400 e 450 °C, a 1,0 atm. Os produtos obtidos apresentaram rendimentos médios 5,91% (m/m), 33,45% (m/m), 23,55% (m/m) e 37,08% (m/m) para as fases bio-óleo, aquosa, gasosa e sólida, respectivamente, para as sementes in natura, e 11,03% (m/m), 17,49% (m/m), 31,62% (m/m) e 39,84% (m/m) para as fases bio- óleo, aquosa, gasosa e sólida, respectivamente, para as sementes impregnadas com NAOH. Observou-se que o rendimento de bio-óleo aumentou e o rendimento da fase aquosa diminuiu com a aplicação de processo de impregnação nas temperaturas investigadas, verificou-se ainda que os rendimentos de biocombustíveis foram superiores para menores temperatura em relação aos experimentos com sementes in natura, em todas as escalas de produção.

De Souza *et al.*, (2020a) utilizaram materiais de carbono poroso com porosidade ajustável e grau de grafitização e sintetizaram com sucesso usando caroços de açaí. Os caroços foram carbonizados a 600 °C, e sua porosidade foi posteriormente desenvolvida por ativação de KOH ou CO₂. Além disso, a grafitização induzida por catalisador foi realizada para aumentar a quantidade de domínios grafíticos. O aumento da porosidade observado com a ativação do KOH foi maior em comparação ao obtido com o CO₂; no entanto, CO₂ a ativação permitiu melhor controle da formação de pequenos microporos. O melhor desempenho de sorção de CO₂ foi observado para os materiais ativados por KOH, e esse desempenho foi fortemente correlacionado com a quantidade de ultramicroporos. A capacidade de adsorção de CO₂ atingiu até 6,1 mmol·g⁻¹, enquanto áreas de superfície entre 760 e 3250 m²·g⁻¹ foram obtidas entre os materiais de carvão ativado. O grau de grafitização atingiu até 64% de grafite, e o volume do mesóporo de todos os materiais foi

significativamente melhorado quando comparado ao dos carvões ativados por KOH ou CO₂.

Portanto, o *biochar* surge como uma alternativa para melhorar a qualidade dos solos, armazenamento de carbono e na remoção de poluentes de soluções aquosas. Na região Amazônica, principalmente no estado do Pará, a cadeia produtiva do açaí (*Euterpe oleracea* Mart) apresenta alta representatividade econômica. Porém, o resíduo gerado no seu processamento é um problema ambiental, uma vez que para cada 100 t de frutos gerados são gerados cerca de 80 t de resíduos (Domingues *et al.*, 2017). Além disso, não há destinação específica para eles, que em sua maioria são descartados deliberadamente e acumulados nas ruas, redes de esgoto e rios da região, causando riscos à saúde da população pela contaminação ambiental ou pela proliferação de agentes transmissores de doenças (Townsend *et al.*, 2001).

A produção de *biochar* pode ser uma alternativa viável para a destinação inadequada dos resíduos do processamento do açaí, uma vez que seu uso resulta na redução dos riscos ao meio ambiente e de contaminação da população. No entanto, é de extrema importância que as condições de produção do *biochar* sejam testadas a fim de aperfeiçoar as características desse material.

3.4 ANÁLISES MORFOLÓGICAS E DIFRATOMÉTRICAS APLICADAS A BIOCARVÕES

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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 micro volume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Dessa forma, a versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra (WANG *et al.*, 2013).

A microscopia eletrônica de varredura baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons reemittidos (elétrons secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retro espalhados pela amostra, com energia igual à do feixe. O sinal

obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. O MEV permite grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado (KAHN, 2004). Na micrografia eletrônica o sinal emitido de maior interesse corresponde aos raios-X, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada.

3.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. A análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μm a 2 μm . É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc. (NEYVA, 2004).

3.4.3 Difratometria de Raios -X (DRX)

A Difratometria de raios- X (DRX) é uma técnica utilizada nos estudos de materiais sólidos, na forma cristalina, permitindo a caracterização das fases cristalinas, bem como a determinação dos respectivos parâmetros de redes, quantificação e tamanhos de cristalitos (BENTES, 2017).

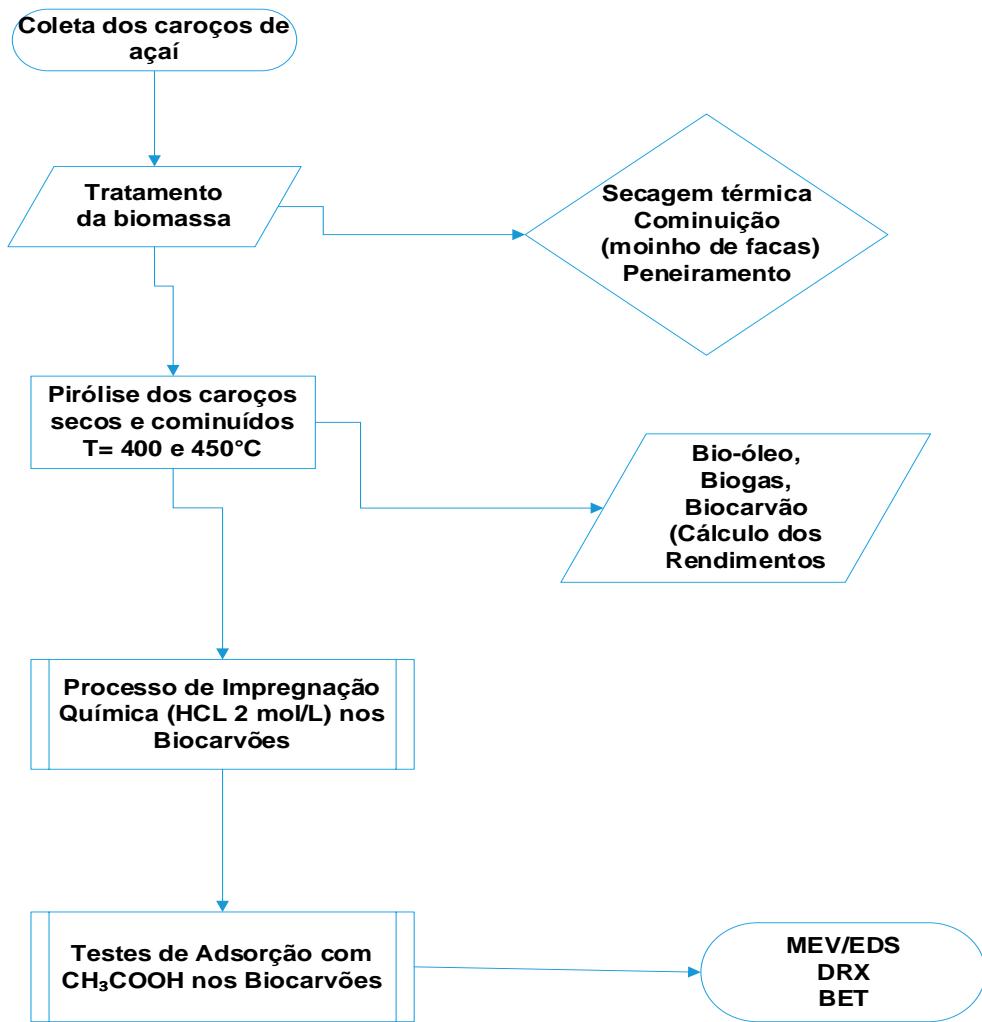
3.4.4 BET

A área superficial BET e a porosidade desenvolvida em materiais sólidos podem ser estimadas através das isotermas de adsorção/dessorção do gás N_2 (adsorbato), e proporcionam a caracterização física dos materiais, propriedades fundamentais para avaliar sua aplicabilidade como adsorvente ou suporte (BENTES, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item é apresentada a metodologia utilizada para alcançar os objetivos propostos na presente pesquisa. Esta se dividiu em cinco etapas, sendo que o desenvolvimento da pesquisa experimental ocorreu no ano de 2019. Desta forma, nos subitens a seguir estão: coleta e tratamento dos caroços de açaí, pirólise dos caroços secos e triturados, impregnação química, adsorção e análise de dados. Na Figura 11 tem-se o fluxograma das etapas e atividades desenvolvidas na pesquisa.

Figura 11 – Fluxograma das etapas da pesquisa



Fonte: AUTOR (2022).

4.1 COLETA E TRATAMENTO DOS CAROÇOS DE AÇAÍ

Os caroços de açaí, biomassa empregada nos experimentos da pirólise, foram coletados em estabelecimentos comerciais, localizados no Bairro do Guamá, município Belém-PA. Como os caroços apresentavam um teor de umidade, pois o processo de despolpamento do fruto utiliza água para a extração do suco de açaí e também, devido ao seu descarte inadequado, uma vez que, as mesmas apresentavam-se mal acondicionadas e expostas ao ambiente, conforme mostrado na Figura 12, foi necessário a realização do processo de secagem, para separar água de umidade dos caroços, devido o teor de umidade desfavorecer o processo de Pirólise.

Figura 12 – Coleta dos caroços de açaí em estabelecimentos comerciais no bairro do Guamá, Belém-PA.



Fonte: AUTOR (2020).

4.1.1 Processo de secagem térmica

Objetivando reduzir o teor de umidade do caroço de açaí, foi realizado inicialmente o processo de secagem em uma estufa térmica com recirculação de ar e controle analógico de temperatura SOC. FABBE. Ltda, MOD.170 (Figura 13), a 100°C por um período de 24 horas. Foram pesados 750 kg de sementes (úmidas) e separados em cinco cargas de 150 kg para serem submetidas ao processo de secagem, para o cálculo do teor de umidade foi utilizado a Equação 06.

Figura 13 - Estufa com circulação de ar e controle de temperatura e a disposição do material nas bandejas do equipamento.



Fonte: AUTOR (2020).

$$U (\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação (06).}$$

Onde,

U = umidade relativa;

Mf = massa final;

Mi = massa inicial.

4.1.2 Processo de Cominuição

Após o processo de secagem térmica, foi realizado a cominuição dos caroços de açaí para duas cargas com auxílio de um moinho de facas modelo TRAPP TRF 600 (Figura 14), no Laboratório de Usina de Materiais da Faculdade de Engenharia Química (USIMAT/FEQ/ITEC/UFPA).

Figura 14 - Moinho de facas (Triturador TRAPP TRF 600)



Fonte: AUTOR (2020).

Para a primeira carga (50 kg) utilizou-se uma peneira de cominuição com diâmetro de abertura de 0,8 mm e para os demais se utilizou uma peneira de 5 mm, em seguida foi realizado o peneiramento utilizando uma peneira de 0,6 mm com o objetivo de retirar o excesso de fibras dos caroços de açaí (Figura 15). Em seguida foi calculado o rendimento do processo de Cominuição por meio da Equação 07.

$$\eta (\%) = \frac{M_f}{M_{ipc}} \times 100$$

Equação (07),

Onde,

U = Rendimento;

Mf = massa final;

Mipc = massa inicial do processo de cominuição.

Figura 15 – Ilustração dos Caroços de açaí antes e depois cominuídos e peneirados

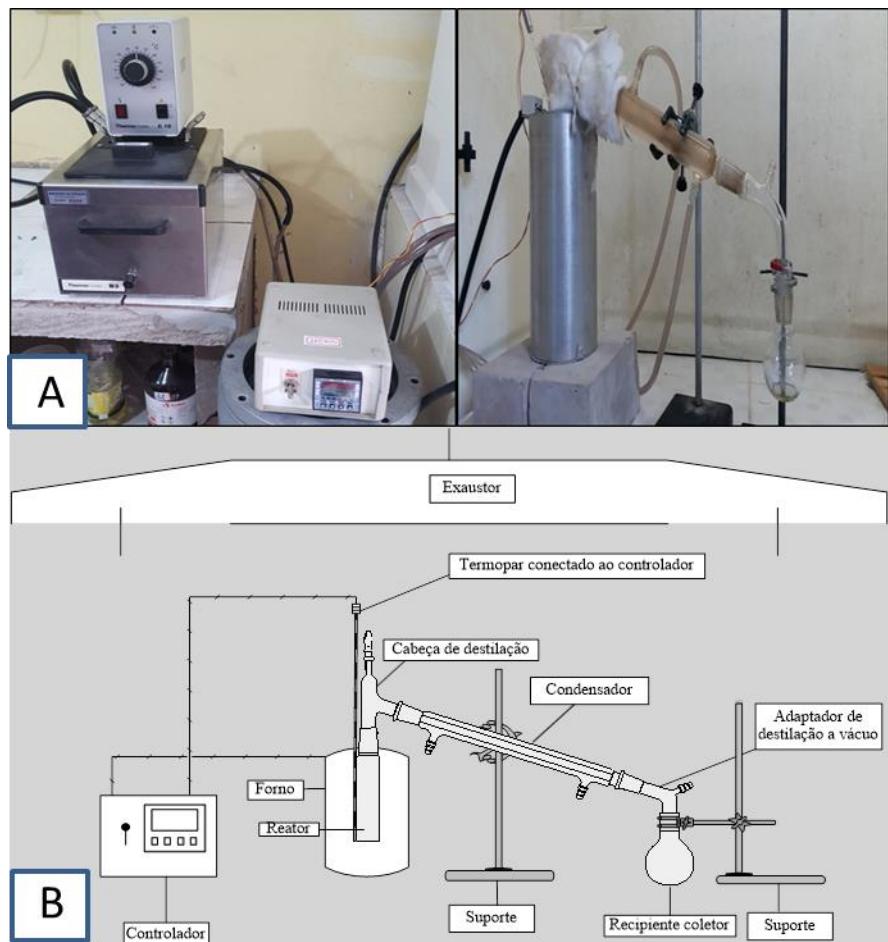


Fonte: AUTOR (2020).

4.1.3 Aparato experimental

O aparato experimental de bancada é composto por um reator de boro silicato de geometria cilíndrica com capacidade volumétrica de 160 ml, com dimensões de 3,5 cm de diâmetro e 21,5 de comprimento. O reator é acoplado a um condensador de vidro boro silicato tipo Leibig (reto) e com um sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Os produtos condensados são recolhidos em um balão de vidro boro silicato 250 ml (elernmeyer) e os produtos gasosos não condensáveis são conduzidos por uma abertura (válvula) na curva acoplada entre o condensador e o balão de coleta, até o sistema de exaustão. A Figura 16 ilustra a descrição da unidade de Pirólise em Escala de Laboratório e o aparato experimental montado.

Figura 16 – a) Aparato Experimental e b) Layout da unidade de Pirólise em escala de laboratório



Fonte: Adaptado de ASSUNÇÃO (2017).

4.1.4 Experimentos de Pirólise na escala de bancada

Para a realização dos processos de pirólise foram utilizados aproximadamente 50 g de caroços de açaí cominuídos, pesados em uma balança semi-analítica. Após a pesagem em escala de bancada, foram realizados quatro (4) experimentos nas temperaturas de 400 e 450°C em duplicata. Os testes foram realizados avaliando também a influência dos parâmetros como: temperatura e tempo total de pirólise. Esses parâmetros podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros operacionais dos experimentos realizados na unidade de bancada do Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMITEK).

Experimentos	Pirólise	Tempo de Residência (h)	Temperatura (°C)
1	Térmica	1h e 20 min	400°C
2	Térmica	1h e 39 min	400°C

3	Térmica	1h e 20 min	450°C
4	Térmica	1h e 39 min	450°C

Fonte: AUTOR (2020).

Os experimentos de pirólise foram realizados, em modo semi contínuo, para as temperaturas de 400 e 450 °C a 1,0 atm, a fim de se avaliar a influência dessa diferença de temperatura final de processo no rendimento dos produtos obtidos e nas características físico-químicas do produto líquido obtido (bio-óleo). As massas dos caroços utilizados para cada experimento foram inicialmente pesadas em uma balança semi-analítica (QUIMIS, Q – 500L210C), aproximadamente 50 g. Em seguida foram depositadas no reator de vidro borosilicato de 200 mL, o mesmo foi inserido no forno cilíndrico encamisado, e com o auxílio do sistema de controle (Controlador de temperatura) programou-se o tempo reacional, a taxa de aquecimento e a temperatura final de processo (set-point), a partir da Equação 3, ou seja, para cada temperatura pré-definida foram obtidos tempos de processos distintos.

Diante dos parâmetros estabelecidos, programou-se o tempo de 10 minutos para manter-se constante cada temperatura final de operação. O aparato experimental foi montado com a conexão do condensador de resfriamento no reator, onde o fluido refrigerante encontrava-se a 20 °C. Deste modo, a temperatura ambiente (27 °C), iniciou-se o processo de Pirólise lenta a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para o monitoramento e coleta dos parâmetros operacionais de processo como: elevação de temperatura (rampa de aquecimento); tempo e temperatura de formação dos produtos.

$$t = \frac{T_{operação} - T_{ambiente}}{TA} \quad \text{Equação (08),}$$

Onde,

t = Tempo reacional (min);

$T_{operação}$ = Temperatura final de operação (°C);

$T_{ambiente}$ = Temperatura ambiente (°C);

e TA = Taxa de aquecimento (°C/min).

Finalizados os experimentos, os produtos líquidos (bio-óleo e fase aquosa) foram recolhidos em erlemeyer de vidro borosilicato (125 ml) e os produtos sólidos (biocarvão) foram pesados para a obtenção dos rendimentos dos processos. Os rendimentos dos gases não condensáveis foram obtidos pelas diferenças de massa

entre as quantidades de produtos obtidos (fase líquida e fase sólida) e a carga de matéria-prima utilizada, desconsiderando perdas em massa dos processos. O produto líquido da reação foi submetido ao processo de Filtração simples para a separação do sistema (fase aquosa e bio-óleo) para o cálculo de rendimento das fases. Esse processo de separação foi realizado com auxílio de um funil de vidro de filtração e de um meio filtrante poroso (Papel de Filtro Qualitativo 24,0 Ø; Marca: J. PROLAB). Os rendimentos dos produtos da reação de pirólise de cada experimento foram calculados a partir da Equação 09.

$$R_{PRP} = \frac{mp}{mss} \times 100 \quad \text{Equação (09),}$$

Onde:

RPRP = Rendimento do processo reacional de pirólise (%);

mp = massa de produto obtido (g);

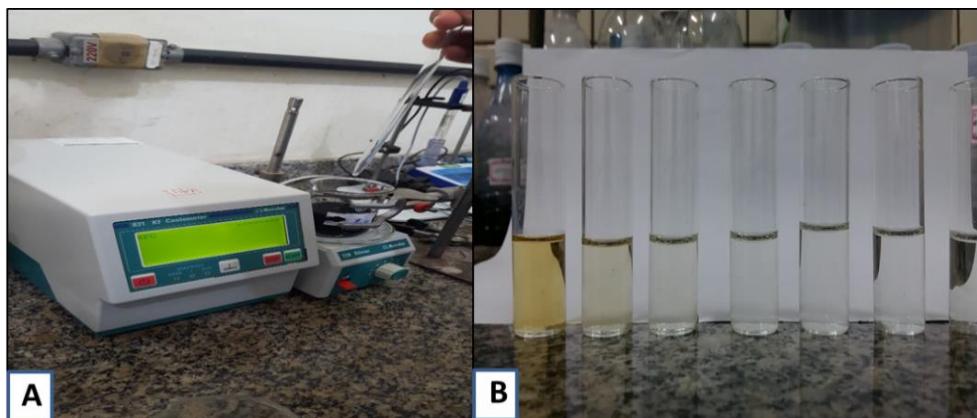
mss = massa seca dos caroços de açaí

4.1.5 Tratamento químico (Impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 molar.

Os processos de impregnação química, dos biochars obtidos no processo de pirólise, foram realizados com 50 ml de solução de ácido clorídrico (HCl) a 2,0 molar em duas amostras de biochar peneirado, com massas de 5,004g e 5,007g as temperaturas de 400°C e 450°C, respectivamente.

Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Separações Térmicas (THERMITEK/UFPA), com o auxílio de um agitador magnético MODELO METROHM 831 KF COULOMETER, por um período de 2 horas, conforme ilustrado na Figura 17. Adiante, as amostras foram filtradas e lavadas 11 vezes com 10 mL de água destilada e encaminhadas para uma estufa térmica e mantidas por um período de 24 horas a uma temperatura de 100°C.

Figura 17 – A) Imagem do agitador magnético MODELO METROHM 831 KF COULOMETER e **B)** Lavagem dos biochars com água destilada.



Fonte: AUTOR (2020).

4.1.6 Testes de adsorção com ácido acético (adsorvato) utilizando diferentes concentrações do ácido em soluções aquosas.

Para a obtenção das isotermas de adsorção os experimentos foram realizados com 0,2 g de fase sólida ativada (biocarvão) e 20 mL de soluções de ácido acético, em diferentes concentrações 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50% v/v, as quais permaneceram em contato com o material adsorvente, a 1,0 atmosferas e 25°C, sob agitação mecânica por um período de 2 minutos.

A fase sólida quimicamente ativada foi introduzida em um Erlenmeyer de vidro de borossilicato de 50 mL e completada com 10 mL de solução de ácido acético. Após o tempo definido, as misturas foram filtradas para obtenção da sua acidez pelo titulométrico com soluções padronizadas de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol.L⁻¹ e 0,1 mol.L⁻¹. Foram utilizados 10 frascos de Erlenmeyer, um por vez, no agitador orbital e as amostras de 2,0 mL foram retiradas, seguido de filtração para separar as partículas sólidas e a fase líquida (filtrado). Posteriormente, o índice de acidez do filtrado determinado pelo método AOCS Cd 3d-63 (2009).

Para a obtenção das cinéticas de adsorção, foi utilizado 10 mL de adsorvato a 1% v/v, como a adsorção de ácido acético na fase sólida quimicamente ativada é muito rápida, conforme observado por experimentos de pré-teste, a cinética de adsorção foi investigada em nos intervalos de tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 210 segundos e colocadas em contato com aproximadamente 0,1 g de adsorvente até que o equilíbrio fosse alcançado. Decorridos os tempos, as misturas foram filtradas para obtenção da sua acidez pelo titulométrico com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,05 mol. L⁻¹.

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

Para caracterização microscópica, bem como, a composição físico-química e morfológica das amostras de biocarvões de açaí impregnados com HCL, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), técnica que pode revelar informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de amostras sólidas (RAMOS, 2013).

Neste estudo, a análise microscópica foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM 3000 equipado com detector EDS (swift ED3000 x-ray) para análises semi-quantitativas (Figura 18). O sprectrum de EDS foi realizado em uma área retangular da imagem de magnitude 2500, bem como a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

Figura 18 - Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema EDS acoplado.



Fonte: CASTRO (2019).

4.1.8 Difração de Raios X (DRX) pelo Método do Pó

A difração de raios X (DRX) é uma técnica padrão para a caracterização da estrutura cristalina dos materiais. Ela também pode ser utilizada para quantificar o tamanho dos cristalitos e dos materiais carbonosos.

A caracterização das amostras de biocarvões de caroços de açaí impregnados com HCL foi realizada utilizando o Difratômetro de raios X modelo BRUKER-binary V4 RAW (radiação CuK α , filtro de Ni, operando a 40 kV, 30 mA e

comprimento de onda $\lambda=0,154$ nm). Equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura foi para valores de 2θ variando entre 5° e 75° . A velocidade de varredura foi de 1° mim $^{-1}$ e o passo de leitura foi de $0,01^\circ$.

4.1.9 Análise de B.E.T

As análises realizadas pelo método de BET fornecem informações relacionadas à área superficial das amostras e caracterização de porosidade. A biomassa utilizada para a obtenção do *Biochar*, as condições experimentais empregadas no processo de Pirólise, principalmente a temperaturas são determinantes para a porosidade (volume e diâmetro de poros) das amostras.

As estimativas da área superficial e distribuição do tamanho de poros das amostras foram realizadas em um analisador automatizado de área de superfície e porosidade MICROMERITICS, modelo TRISTAR II 3020 V1.03, o qual utiliza a técnica de sorção de gás nitrogênio, conhecido como método BET (Brunauer, Emmett e Teller). O pré-tratamento das amostras foi realizado mediante aquecimento a vácuo em temperatura de 150° C, durante 2 horas. As análises utilizando o método BET (Figura 19) foram realizadas pelo Laboratório de Catálises e Oleoquímica LCO/FQ/UFPA.

Figura 19 - Analisador automatizado MICROMERITICS.



Fonte: CASTRO (2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentados os resultados referentes ao tratamento dos caroços de açaí e caracterização das amostras de biocarvões (*biochar*) oriundo do processo de pirólise, bem como a discussão dos resultados do processo de adsorção e as análises aplicadas para caracterizar os biocarvões obtidos no processo de pirólise.

5.1.1 Processo de Secagem, Cominuição e Peneiramento.

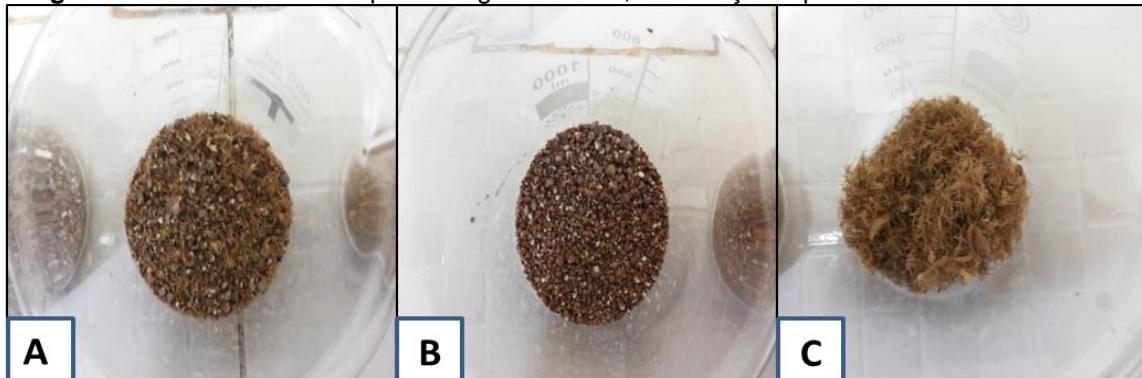
A Tabela 6 apresenta os rendimentos referentes aos processos de Secagem, Cominuição e Peneiramento, bem como o rendimento total do processo de pré-tratamento realizado de uma batelada. Com os resultados demonstrados, verifica-se que a quantidade de matéria-prima coletada, aproximadamente 40% é umidade na massa de biomassa, podendo esse resultado ser atribuído ao processo de despolpamento utilizar água para a extração do suco e ao descarte inapropriado dos caroços, as quais se encontravam expostos ao ambiente.

Tabela 6 - Dados resultantes dos processos de Secagem, Cominuição e Peneiramento.

DADOS	SECAGEM	COMINUIÇÃO	PENEIRAMENTO	η TOTAL
MASSA INICIAL (kg)	120	70,7	66,7	120
MASSA FINAL (kg)	70,7	66,7	56,2	56,2
RENDIMENTO (%)	58,92	94,34	84,26	46,83
TEOR DE UMIDADE (%)	41,08	-	-	-

Finalizados os processos de pré-tratamentos (Figura 20), pode-se calcular os rendimentos associados à umidade dos caroços (Secagem); às perdas em massa durante o processo (Cominuição); e à separação dos excessos de fibras (Peneiramento), que teve como resultado um rendimento de 46,83% e, demonstrou a importância desses processos no favorecimento da reação de pirólise, para a produção de materiais com alto valor energético. Pois sem essas etapas anteriores ao processo de pirólise seriam produzidos aproximadamente 53,17 % de subprodutos indesejáveis.

Figura 20 - Amostra obtida após secagem térmica, cominuição e peneiramento.



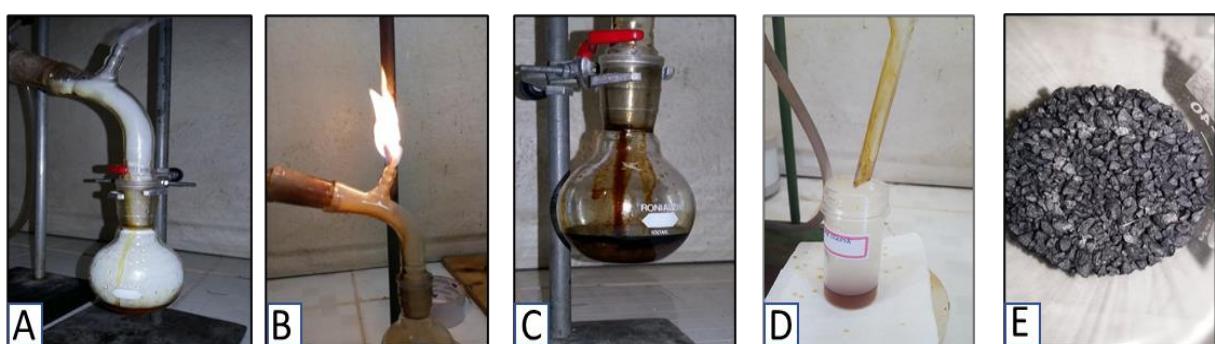
Legenda*: caroço + fibra (a), somente caroço (b) e somente fibra(c).

Fonte: AUTOR (2020).

5.1.2 Experimentos de Pirólise na Unidade de Bancada

A partir dos processos de pré-tratamento e da caracterização dos caroços de açaí aplicaram-se os processos de pirólise em escala de laboratório para avaliar os rendimentos e as especificações dos produtos formados, investigando a influência das temperaturas de 400 e 450 °C nesses parâmetros. De acordo com a Figura 21, tem-se como produtos reacionais de Pirólise: gases não condensáveis (a), queima desses gases (b), geração do bio-óleo, fase aquosa (fase líquida) (d) e produção de *biochar* (e).

Figura 21 – Processo de Pirólise dos caroços de açaí



A Tabela 07 demonstra os resultados médios obtidos durante o processo de Pirólise em termos mássicos e de rendimento para cada produto, além dos parâmetros de processo como tempo e temperatura de formação de cada uma das fases nas temperaturas investigadas.

Tabela 7 - Dados resultantes dos processos de pirólise nas temperaturas de 400°C e 450°C

TEMPERATURA (°C)		400	TEMPERATURA (°C)		450
MASSA DA AMOSTRA (g)		50,15	MASSA DA AMOSTRA (g)		50,21
FASES	Massa Amostra (g)	RENDIMENTO (%)	FASES	Massa Amostra (g)	RENDIMENTO (%)
AQUOSA	7,74	15,43	AQUOSA	3,58	7,13
OLEOSA	7,28	14,52	OLEOSA	11,15	22,21
BIOOLEO	10,42	20,78	BIOOLEO	11,79	23,48
BIOCHAR	15,62	31,15	BIOCHAR	14,03	27,94
DADOS			TEMPERATURA (°C)		
			400	450	
TEMPO DE PIRÓLISE (min)			67	72	
TEMPERATURA DE PRODUÇÃO DE H ₂ O (°C)			202	201	
TEMPO PARA A PRODUÇÃO DE H ₂ O (min)			17	17	
TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DE GASES (°C)			328	287	
TEMPO PARA A PRODUÇÃO DE GASES (min)			29	26	
TEMPERATURA DE PRODUÇÃO DE PLO (°C)			370	401	
TEMPO PARA A PRODUÇÃO DE PLO (min)			34	37	

Fonte: AUTOR (2020).

Para os experimentos realizados a temperatura de 400°C, obteve-se o rendimento médio de 31,15% e de 20,78% para o *biochar* e bio-oleo, respectivamente. Enquanto que para os experimentos realizados a 450°C, o rendimento médio foi de 27,94% para o *biochar* e de 23,48% para o bio-oleo. Com isso, os resultados mostraram que o rendimento de *biochar* diminui enquanto o rendimento de bio-óleo aumentou, devido ao aumento de temperatura de 50°C.

Esses valores podem ser justificados devido aos parâmetros do processo de pirólise, a temperatura tem papel de destaque, de acordo com Cantrell *et al.*, (2012) pois influencia a conversão da biomassa e a distribuição dos produtos deste processo. Por exemplo, quanto maior a temperatura, maior a degradação dos componentes, aumentando assim a fração de gases. Já sob temperaturas mais baixas, o rendimento de *biochar* é maior e a fração de gases e líquidos diminui (LABEGALINI, 2013). Além disso, a taxa de aquecimento na pirólise deve ser graduada para o favorecimento de frações sólidas. Segundo Cantrell *et al.* (2012), quando a temperatura é aumentada muito rapidamente, há maior tendência de formação de voláteis

5.1.3 Tratamento químico (Impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCl), 2,0 molar.

A Tabela 08 demonstra os resultados obtidos durante o processo de lavagem após a impregnação.

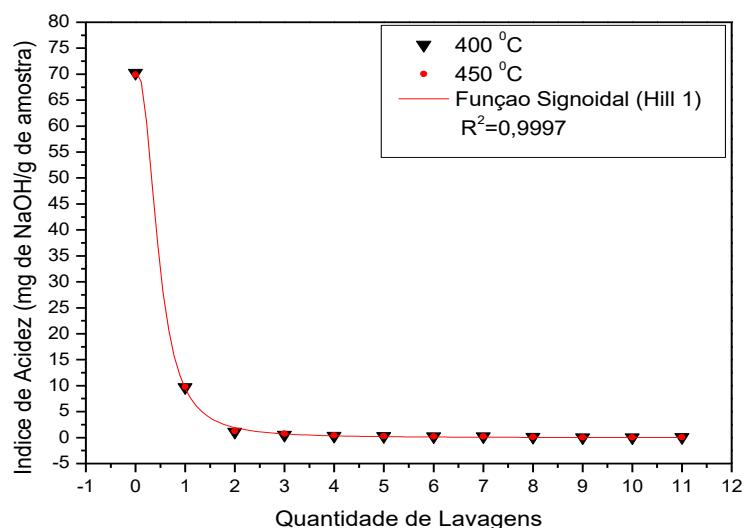
Tabela 8- Dados resultantes dos processos de lavagens após a impregnação para temperaturas de 400°C e 450°C.

DADOS DE IMPREGNAÇÃO	400 °C		450°C	
	VG (ml)	ACIDEZ (mg de NaOH/g de amostra)	VG (ml)	ACIDEZ (mg de NaOH/g de amostra)
H₂O DE SOLUÇÃO	20,3	70,231	20,2	69,884
LAVAGEM 1	27,3	9,697	27,6	9,804
LAVAGEM 2	3,2	1,105	3,6	1,248
LAVAGEM 3	1,5	0,499	2,3	0,784
LAVAGEM 4	1	0,321	1,3	0,428
LAVAGEM 5	0,9	0,285	0,9	0,285
LAVAGEM 6	0,8	0,250	0,8	0,250
LAVAGEM 7	0,8	0,250	0,8	0,250
LAVAGEM 8	0,5	0,143	0,4	0,107
LAVAGEM 9	0,2	0,036	0,2	0,036
LAVAGEM 10	0,2	0,036	0,2	0,036
LAVAGEM 11	0,3	0,071	0,3	0,071

Fonte: AUTOR (2020).

Em seguida, na Figura 22, tem-se gráfico da curva do Índice de Acidez em relação ao número de lavagens realizadas, acompanhado da equação 10.

Figura 22 - Curva do índice de Acidez em relação ao número de lavagens.



Fonte: AUTOR (2020).

$$I.A. = \frac{70,56617 + (-0,01795 - 70,5661) * x^{2,45456}}{(0,46741^{2,45456} + x^{2,45456})} \quad \text{Equação (10).}$$

Onde:

I.A = índice de acidez;

X = número de lavagens

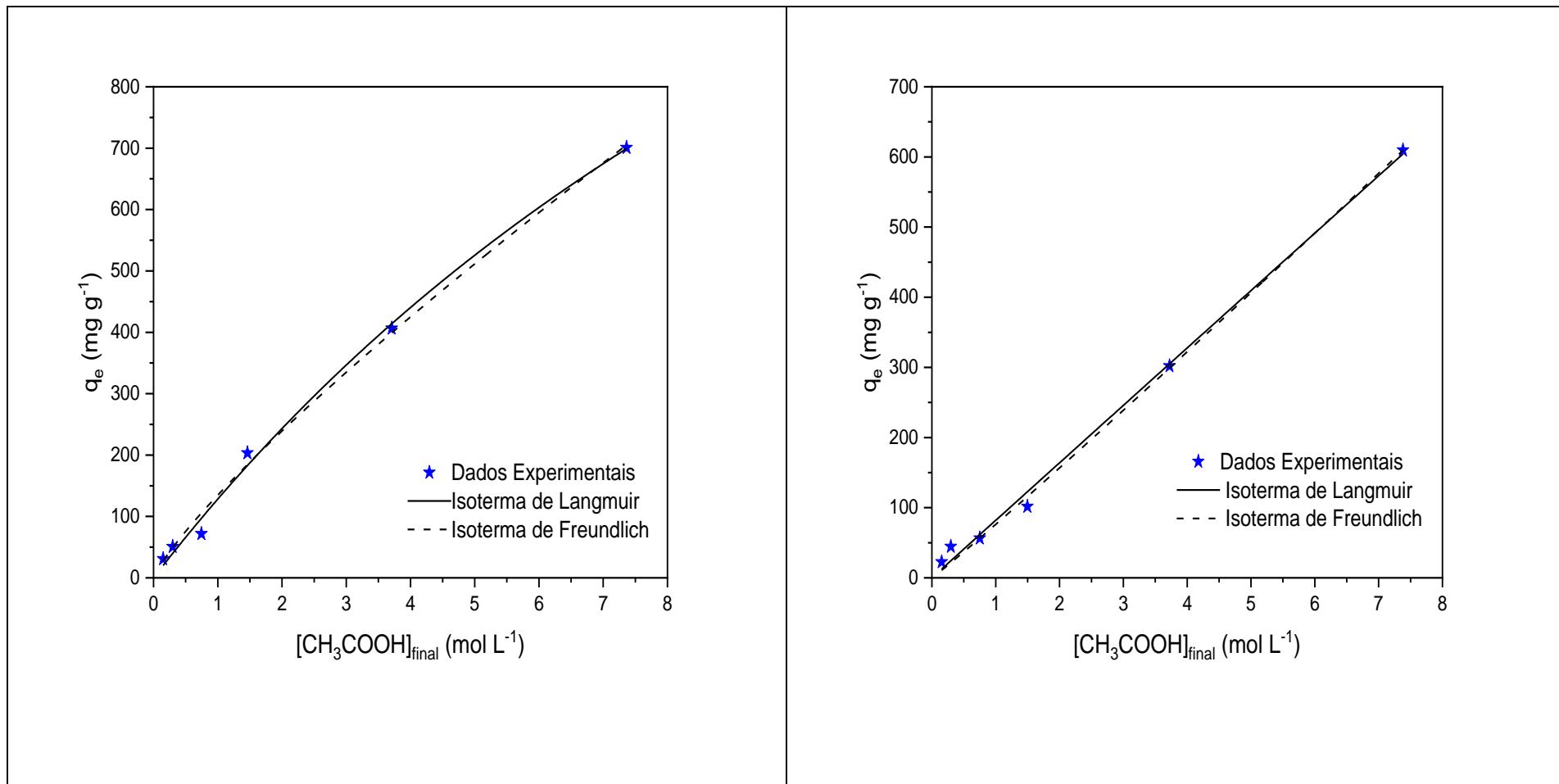
A tabela e o gráfico revelaram que, à medida que aumenta o número de lavagens o índice de acidez da água de lavagem, nas duas temperaturas investigadas, diminui. Em relação, a cada lavagem investigada, notou-se uma variação significativa (distanciamento) entre os índices obtidos na primeira lavagem, já nas lavagens seguintes observa-se a aproximação desses pontos, com isso os valores dos índices de acidez chegam a ser próximos que a valores se sobrepõem, ou seja, comprovou-se que são necessárias nove (9) lavagens para neutralizar o material adsorvente com 50 ml de água de lavagem para ambos os experimentos.

5.2 ESTUDOS CINÉTICOS

5.2.1 Testes Modelos Cinéticos de Langmuir e Freundlich

As isotermas podem ser apresentadas por modelos, na forma de equações, que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida. Os principais modelos e mais representativos na maioria dos processos, são os modelos de Langmuir e Freundlich. A Figura 23 mostra os gráficos com os ajustes dos resultados dos processos de adsorção do ácido acético com o adsorvente dos caroços 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 23 - Isoterma de Langmuir e Freundlich do biochar 400°C e 450°C, respectivamente.



Fonte: AUTOR (2020).

Os resultados dos gráficos ilustrados dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, revelam que são aplicáveis ao processo de adsorção do biocarvão de caroços de açaí *in natura* para as temperaturas de 400°C e 450°C.

As isotermas de adsorção do ácido acético em biocarvão de caroços de açaí, foi correlacionada com o modelo de Langmuir e Freundlich, exibindo erros quadráticos (R^2) de 0,997 e 0,998 para os biocarvões de 400°C *in natura* e 0,989 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 700 e 600 mg/g respectivamente.

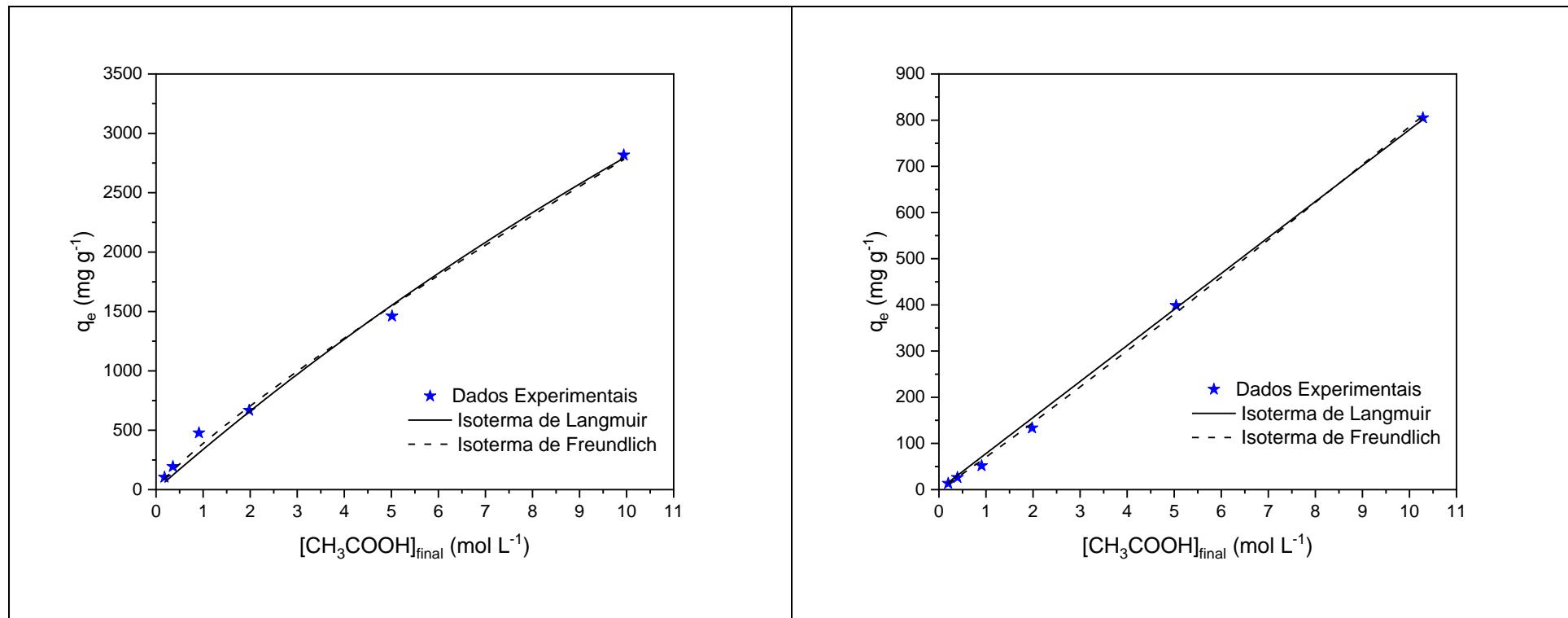
Os resultados estão consonantes com Lessa (2019) que obteve resultados para os modelos de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de DQO em carvão de caroços de açaí, exibindo erros quadráticos (R^2) de 0,999 e 0,988, e concentração de equilíbrio de 600 e 800 mg/g respectivamente.

Guerreiro (2022) estudou caroços de açaí *in natura* pirolisados a 400 e 450°C, e obteve resultados para os modelos de Langmuir e Freundlich, para a adsorção de ácido acético nos carvões, exibindo erros quadráticos (R^2) de 0,9951 e 0,9958, e concentração de equilíbrio de 600 e 700 mg/g respectivamente.

Abdelhafez & Li (2016) em suas pesquisas sobre a remoção de Pb (II) em soluções aquosas, utilizando biocarvões derivados de cana de açúcar e casca de laranja, por meio dos resultados obtidos, sugeriram que a isoterma de Langmuir é o modelo mais adequado para descrever a adsorção de Pb em ambos os tipos de biochars ($r^2 \geq 0,97$) com capacidades máximas de adsorção de 86,96 mg/g e 27,86 mg/g, muito próximas dos dados experimentais de 80,22 mg/g e 24,42 mg/g para cana de açúcar e casca de laranja, respectivamente.

Na figura 24, expõem-se as Isotermas de Freundlich e Langmuir das amostras 400°C e 450°C, respectivamente, de *biochar* impregnadas com ácido clorídrico.

Figura 24- Isotermas de Langmuir e Freundlich dos biochar 400°C e 450°C impregnados, respectivamente.



Fonte: AUTOR (2020).

A isoterma de adsorção do ácido acético em biocarvão de caroços de açaí, foi correlacionada com o modelo de isoterma Langmuir e Freundlich, obtendo R^2 de 0,9951 e 0,9958 para os biocarvões de 400°C impregnados com HCl e 0,9952 e 0,9943 para os biocarvões de 450°C impregnados com HCl. A concentração de equilíbrio na fase adsorvente de ácido acético para os biocarvões impregnados nas temperaturas de 400°C e 450°C foram de aproximadamente 3000 e 800 mg/g respectivamente.

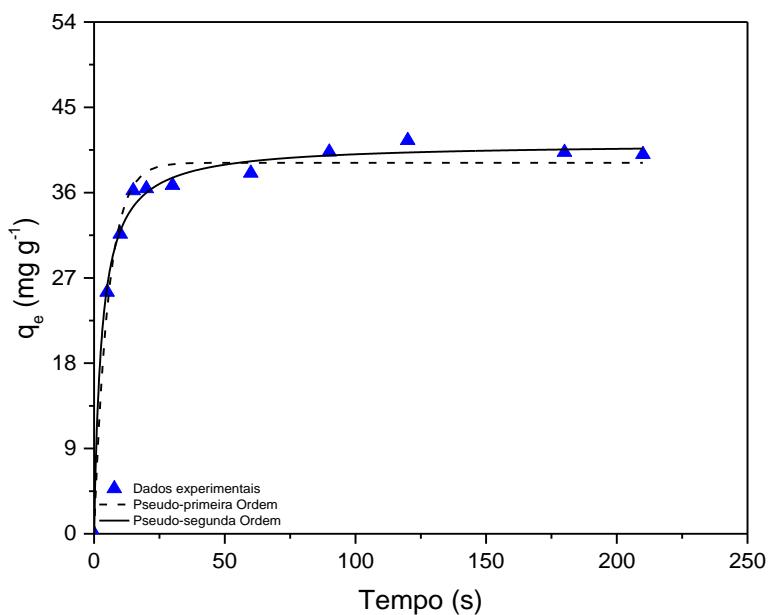
É possível verificar que ocorre um aumento significativo na concentração de equilíbrio para o biocarvão impregnado com HCl obtido na temperatura de pirólise de 400°C. Os resultados obtidos estão de acordo com o encontrado por Costa *et. al.* (2022), que utilizou hidrocarvão de palha de milho impregnado com HCl que apresentaram R^2 de 0,994 para isoterma de adsorção no modelo de Langmuir e concentração de equilíbrio de 650 mg/g.

Bentes (2017) obteve modelos matemáticos de adsorção de compósitos a base de fosfato de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí, e apresentou coeficientes de relação (R) com valores significativos variando dentre 0,902 a 0,995, para Langmuir e Freundlich, respectivamente. Sendo que, todo os carvões se adequaram melhor ao modelo de Freundlich com valores de coeficientes superiores ao modelo de Langmuir.

5.2.2 Modelos Cinéticos de Pseudo -1^a Ordem e Pseudo-2^a Ordem

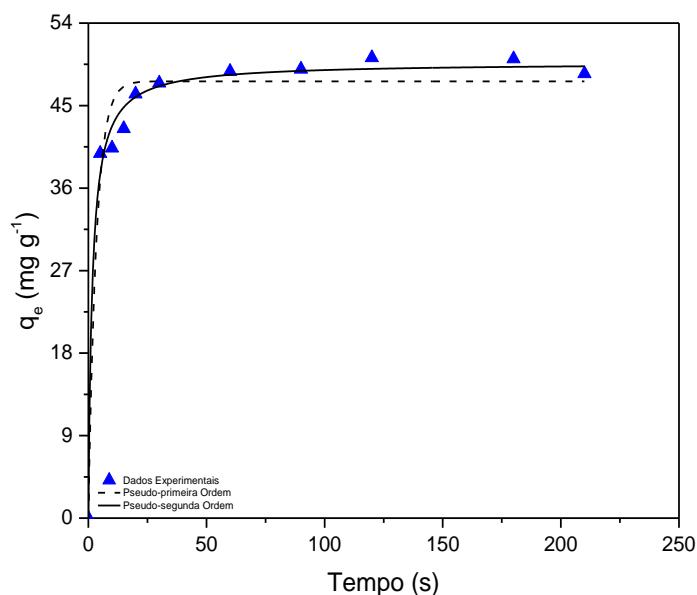
As Figuras 25 e 26 mostram os gráficos com os ajustes dos resultados dos processos de adsorção do ácido acético com o adsorvente dos caroços do açaí in natura para as temperaturas de 400°C e 450°C, para a modelagem cinética de pseudo -1^a ordem e pseudo -2^a ordem e a Tabela 9 traz os parâmetros do modelo para os experimentos.

Figura 25 - Cinética do biocarvão in natura 400°C



Fonte: AUTOR (2020).

Figura 26 - Cinética do biocarvão in natura 450°C.



Fonte: AUTOR (2020).

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo -1^a ordem e pseudo -2^a ordem para biocarvão *in natura*.

Parâmetro	qe	K	R ²
Pseudo-1 ^a Ordem 400°C	39,15	0,184	0,951
Pseudo-2 ^a Ordem 400°C	41,20	0,008	0,930
Pseudo-1 ^a Ordem 450°C	47,64	0,296	0,991
Pseudo-2 ^a Ordem 450°C	49,66	0,012	0,997

Fonte: AUTOR (2020).

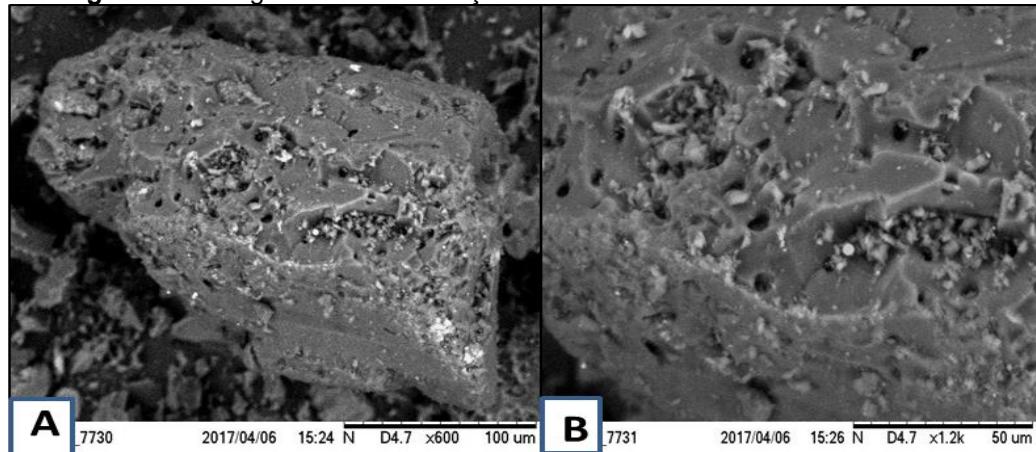
Na análise dos gráficos apresentados nas figuras 25 e 26 nos mostram que os modelos cinéticos de pseudo -1^a ordem e de pseudo - 2^a ordem são aplicáveis ao processo de adsorção do biocarvão de caroços de açaí *in natura* para as temperaturas de 400°C e 450°C.

A Tabela 9 mostra os parâmetros obtidos é possível identificar como foi visto nos gráficos 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 -2^a 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 -1^a ordem e pseudo-2^a ordem, mostrando um ajuste melhor para o modelo de primeira ordem.

5.2.3 Caracterização morfológica do biocarvão por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

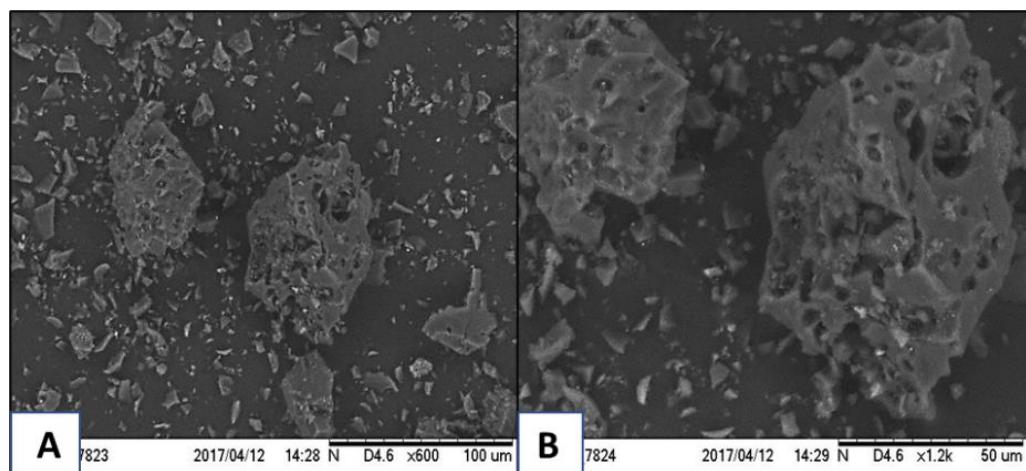
A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com objetivo de se verificar a morfologia estrutural superficial das mesmas, bem como a influência do processo de impregnação química em alterações na estrutura da superficial dos *biochars*. Por meio da análise, obteve-se registro em alta definição das amostras dos *biochars* de caroços de açaí com zoom de 600x(a), 1.2k(b) x nas diferentes escalas 50um e 100um, notando-se a alteração da morfologia das amostras do processo de pirólise para as temperaturas 400°C (Figura 27) e 450°C (Figura 28).

Figura 27 - Imagem de alta resolução da amostra de biocarvão a 400°C.



Fonte: AUTOR (2020).

Figura 28 - Imagem de alta resolução da amostra de biocarvão a 450°C



Fonte: AUTOR (2020).

Souza *et al.*, (2020) constataram nas imagens de MEV (com ampliação de 3.000 x) do *biochar* de açaí ativado com NaOH, a presença de poros. De acordo com a recomendação da IUPAC, os poros com diâmetros menores que 20 Å são chamados de microporos; e aqueles com diâmetro maior que 500 Å são chamados de macroporos; superfícies com poros entre esses tamanhos são consideradas como tendo uma estrutura mesoporosa (Thommes *et al.*, 2015). Assim, as amostras do *biochar*, para o presente estudo, apresentaram superfície microporosas com diâmetros de inferiores a 2 nm.

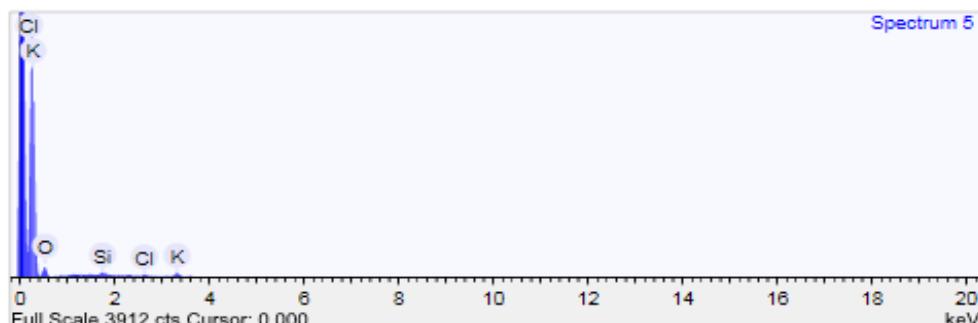
Com base nas imagens de MEV geradas, pode-se atinar uma influência na distribuição do tamanho das partículas nas amostras de *biochar* decorrente a variação de temperatura da pirólise. Percebe-se que o aumento da temperatura ocasionou uma

diminuição do tamanho das partículas, o que é concordante com o aumento de área superficial registrado pelos resultados da análise de BET na Tabela 09.

Nos resultados encontrados por Castro (2019) para o MEV dos caroços de açaí impregnados com NaOH a análise das micrografias mostrou alterações na estrutura morfológica superficial dos particulados dos caroços, as quais se apresentam com formas ligeiramente regulares, caracterizadas pela redução da presença de células fechadas, observando-se uma superfície parcialmente compacta. Com isso, LEÃO (2012), afirma que sendo 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.

Além do MEV, análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas visando à identificação da composição química semi-quantitativa das amostras. Atos contínuos são apresentados os espectros de EDS demonstrando a composição das amostras de *biochar* a 400°C (Figuras 29) e 450°C (Figuras 40).

Figura 29 - Espectros de EDS no intervalo de 0,0 e 4 keV 400°C



Quantification Settings

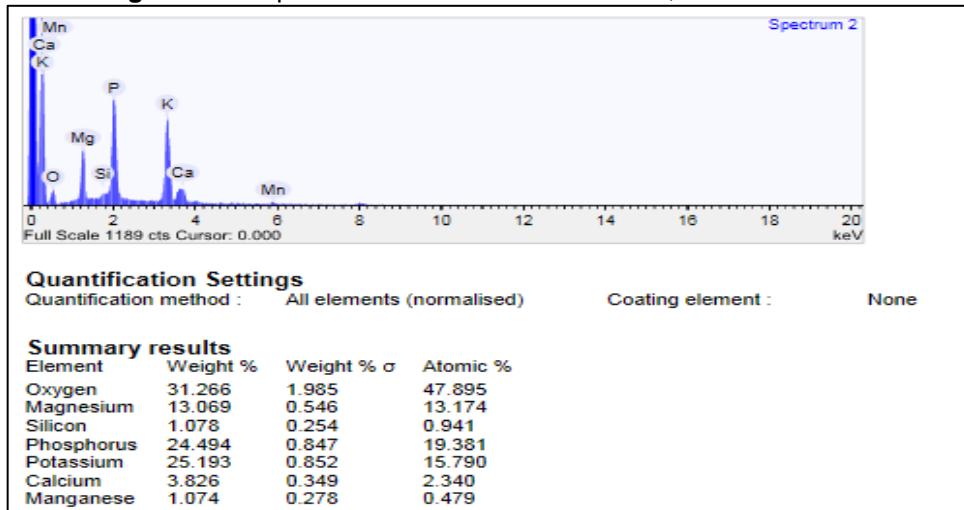
Quantification method : All elements (normalised) Coating element : None

Summary results

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	83.242	1.422	91.506
Silicon	4.439	0.937	2.780
Chlorine	3.757	0.745	1.864
Potassium	8.562	0.849	3.851

Fonte: AUTOR (2020).

Figura 30 - Espectros de EDS no intervalo de 0,0 e 10 keV 450°C.



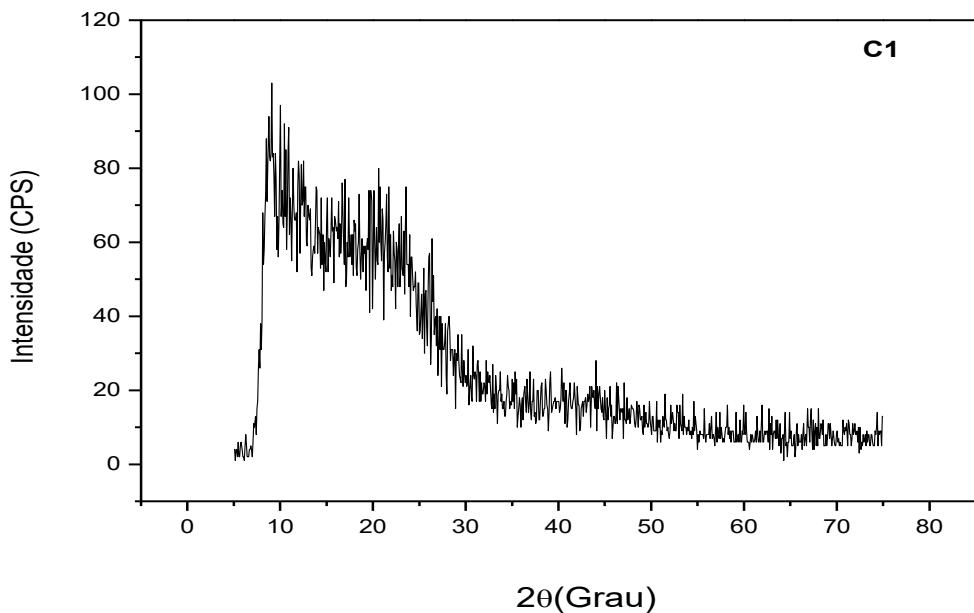
Fonte: AUTOR (2020).

Pelos espectros de EDS apresentados, as amostras de *biochar* pirolisadas a 400°C e 450°C apresentaram composição semelhante, com presença de oxigênio e alguns compostos inorgânicos, como magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e ferro. Estes compostos são comumente encontrados em amostras de *biochar* obtidos a partir de matérias-primas provenientes de biomassa vegetal (Bourke, 2007).

5.2.4 Resultado pela de Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

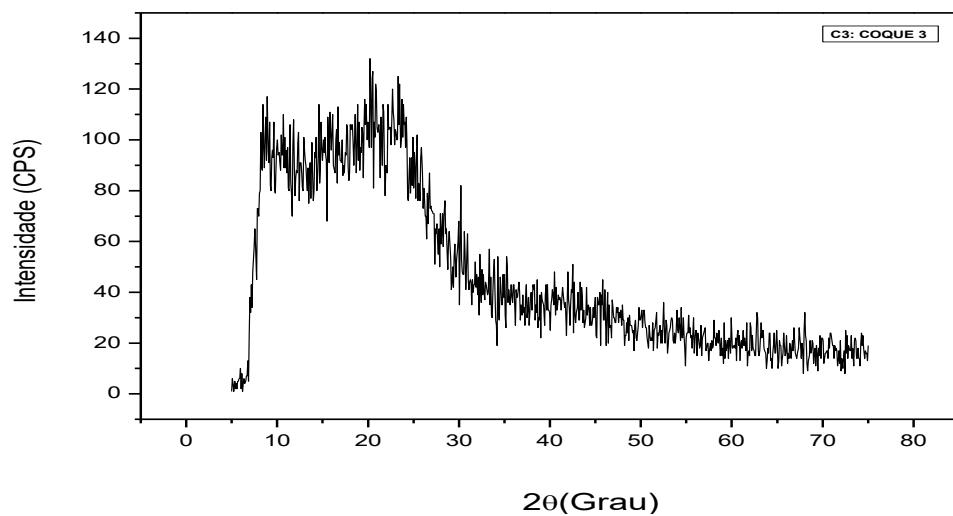
A análise de difração de raios X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais (SILVA, 2013). Os difratogramas representados nas Figuras 31 e 32 mostram para ambos os biochars de 400 e 450°C a ausência de picos referentes à presença de fases mineralógicas, ou seja, tem-se a presença de um material de estrutura amorfa, com cristalinidades reduzidas, possuindo uma banda larga bem definida em $2\theta = 22,5$, conforme relatado por COUTO (2009), que também foi verificado por CASTRO (2019).

Figura 31 – Gráfico gerado através do DRX para amostra a 400°C



Fonte: AUTOR (2020).

Figura 32 - Gráfico gerado através do DRX para amostra a 450°C



Fonte: AUTOR (2020).

5.2.5 Resultados de BET

As análises realizadas pela técnica de BET fornecem informações relacionadas à área superficial das amostras e caracterização de porosidade. A origem utilizada para a obtenção do *biochar*, as condições experimentais empregadas no processo de pirólise, principalmente a temperaturas são determinantes para a porosidade (volume e diâmetro de poros) das amostras. O aumento da porosidade e a variação de área de superfície alteraram os processos de adsorção das amostras pirolisadas a 400°C e 450°C (Tabela 10). Assim, pode-se estabelecer uma correlação

entre as características elementares e de rendimento dos produtos finais obtidos e a variação de área superficial e porosidade. Assim, a formação de poros e a maior degradação das amostras, ocorrem devido às elevadas temperaturas.

Tabela 10 - Resultados de BET obtidos para as amostras de biochar

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m ² . g ⁻¹)	VOLUME DE POROS (cm ³ . g ⁻¹)	DIÂMETRO DE POROS (nm)
400 °C	3.0596	0.000263	0.36046
450 °C	3.9583	0.001892	1.99096

Fonte: AUTOR (2020).

De acordo com a tabela acima, a área superficial e a porosidade do *biochar* tendem a aumentar em relação à temperatura de pirólise. Notou-se para o presente estudo uma variação significativa nos diâmetros dos poros entre as amostras de 400 e 450°C. Neste sentido, para o *biochar* de 450°C obteve-se um valor de diâmetro de poros de 1.99096 nm, aumento de 550% em relação a amostra de 400°C (0,36046 nm).

Amostras de biochar pirolisadas por Rezende (2013), utilizando a mesma origem e condições de pirólise semelhantes a este estudo, apresentaram área superficial de m². g⁻¹ e volume de poro de 1,63 x 10⁻³ cm³.g⁻¹. Novak *et. al.*, (2009) registraram valores de área superficial de 0,52 e 1,22 m². g⁻¹ para o *biochar* de amendoim obtido em temperaturas de 400 e 500°C, respectivamente. Isso demonstra que os valores do presente trabalho estão em concordância com os reportados pela literatura.

6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos na investigação sistemática deste trabalho quanto à verificação da disponibilidade da matéria-prima e do seu potencial energético para produção de bioadsorventes em escalas de laboratório, onde avaliou a influência das variáveis operacionais de cada etapa de produção sobre os rendimentos e os padrões de qualidade dos biochars obtidos têm as seguintes conclusões:

Neste trabalho realizou-se a coleta, secagem, cominuição e peneiramento obtendo-se um rendimento total de 46,83% da massa inicial em relação a final dos processos citados acima. No processo de pirólise com a semente do caroço de açaí, gerou-se o bio-oleo e o biochar. O bio-oleo foi armazenado para posteriores estudos referente à produção de biocombustíveis. Com o biochar foi realizado o Tratamento químico (Impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 molar, levantamento das curvas de adsorção líquida de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich e sua cinética de adsorção e a partir de sua ativação química com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 2 mol.L⁻¹^a, constatando-se valores de adsorção correspondentes ao método utilizado.

Com as análises de MEV, EDS, DRX e BET foi comprovado uma mudança significativa na estrutura superficial morfológica e composicional das dos biochars produzidos, destacando-se a impregnação química como um possível melhoramento energético para a sua aplicação como biocombustível ou como potencial adsorvente de ácidos orgânicos, visto que, verificou-se a ocorrência de poros tanto nos experimentos a 400°C como para os experimentos a 450°C, porém áreas superficiais inferiores a 10 m²/g.

7 REFERENCIAS

- A. BHATNAGAR, W. HOGLAND, M. MARQUES, M. SILLANPÄÄ. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem Eng J*, 219 (2013), pp. 499-511.
- A.C. LUA, F.Y. LAU, J. GUO. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. *J Anal Appl Pyrol*, 76 (2006), pp. 96-102.
- A.E. GUTOWSKA. Biomass as a power raw material (in Polish: biomasa jako surowiec energetyczny). *Renew. Energy. How to Use it?* (In Polish Energ. Odnawialna. Jak Z Niej Korzystać?), Podlaska Fundacja Rozwoju Regionalnego, Białystok (2007).
- A.GORDON ET AL./*Food Chemistry* 133 (2012) 256–263.
- A.L. CAZETTA, O. PEZOTI, K.C. BEDIN, T.L. SILVA, A. PAESANO JUNIOR, T. ASEFA, V.C. ALMEIDA. Magnetic activated carbon derived from biomass waste by concurrent synthesis: efficient adsorbent for toxic dyes. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4 (2016), pp. 1058-1068.
- ABARCA-GUERRERO L, MAAS G, HOGLAND W. Solid waste management challenges for cities in developing countries. *Waste Manag.* 2013; 33(1): 220– 232.
- AFN DOMINGUES, RA MATTIETTO, M. OLIVEIRA. Teor de lipídeos em caroços de *Euterpe oleracea* Mart. *Embrapa Amazônia Oriental, Pará* (2017).
- ALBINO, V. C. S., MORI, F. A., MENDES, L. M., “Influência das características anatômicas e do teor de extractivos totais da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na qualidade da colagem”, *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 22, n. 4, pp. 803-811, Out. 2012.
- ALTMAN, F.F.A. O caroço de açaí (*Euterpe olaracea* Mart.). Belém, Brasil, Instituto Agronômico. *Boletim Técnico* n.31, 1956.

ANDREZZA DE MELO BARBOSA; VIVIANE SIQUEIRA MAGALHÃES REBELO; LUCIETA GUERREIRO MARTORANO; VIRGINIA MANSANARES GIACON. Characterization of açaí waste particles for civil construction use. Revista Matéria, v.24, n.3, 2019, <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0750> .

ANNA CRISTINA PINHEIRO DE LIMA; DANDARA LEAL RIBEIRO BASTOS; MARIELLA ALZAMORA CAMARENA; ELBA PINTO SILVA BOM; MAGALI CHRISTE CAMMAROTA; RICARDO SPOSINA SOBRAL TEIXEIRA; MELISSA LIMOEIRO ESTRADA GUTARRA. Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açaí (*Euterpe oleracea*) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00551>.

ASSUNÇÃO, F. P. C. Estudo do aproveitamento de lodo de esgoto através da rota de craqueamento térmico em escala de bancada. Trabalho de Conclusão de Curso. (Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém. 2017.

BARBOSA, A. M.; REBELO, V.S.M.; MARTORANO, L.G., ET AL. revista Matéria, v.24, n.3, 2019.

BARREIRA RM. Caracterização físico-química do endocarpo do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para aplicação em síntese de poliuretana. Dissertação. Belém. UFPa; 2009.

BENTES, E. DOS S.; HOMMA, A. K. O; SANTOS, C. A.N. DOS. Exportações de Polpa de Açaí do Estado do: situação atual e perspectivas. In: 55º CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, Universidade Federal de Santa Maria, 30 jul.-03 ago., 2017.

BEOLCHINI F, FONTI V, DELL'ANNO A, ROCCHETTI L, VEGLIÒ F. Assessment of biotechnological strategies for the valorization of metal bearing wastes. *Waste Manag.* 2012; 32(5): 949– 956.

BHATNAGAR, M. SILLANPÄÄ, A. WITEK-KROWIAK. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chem Eng J*, 270 (2015), pp. 244-271.

BLANKE, M. Apfel oder Acai: Brasiliens Obstbau im ökonomischen und klimatischen Wandel. *Erwerbs-Obstbau* 59, 245–252 (2017).

BOHN, H. L., MCNEAL, B. L., AND O'CONNOR, G. A. (1979). *Soil chemistry*, John Wiley and Sons, New York.

Brazil Law No.12.305, of August 2, 2010. Institutes the National Policy on Solid Waste (2010) amends Law No. 9605 of February 12, 1998; and makes other arrangements. Brazil.

C. TRIGO, L. COX, K. SPOKAS. Influência da temperatura de pirólise e espécies de madeira dura nas propriedades resultantes do biochar e seu efeito na sorção do azimsulfuron em comparação com outros sorventes. *Sci. Total Environ.*, 566 (2016), pp. 1454 – 1464.

C.M.M. CARDOSO, D.G. ZAVARIZE, G.E. GAMA VIEIRA. Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: catalyst preparation, process optimization and kinetics. *Ind. Crop. Prod.*, 139 (2019), p. 111485.

CANTRELL, K. B. ET AL. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*, v. 107, p. 419-428,2012.

CARDONA CA E SÁNCHEZ ÓJ, Produção de etanol combustível: tendências de design de processos e oportunidades de integração. *Bioresour Technol* 98: 2415 – 2457 (2007).

CASTRO, R.A.D. Estudo do Processo de Pirólise de Sementes de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para Produção de Biocombustíveis. Tese de Doutorado – Programa

de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, 2019.

CMBF MAIA, BE MADARI, EH NOVOTNY. Avanços na Pesquisa Biochar no Brasil. Livro de Ciência Global, Rio de Janeiro (2011).

CONAB. Conjuntura Mensal: Açaí (Relatório). Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_05_09_11_55_19_conjutura_de_acai_abr_-16-1.pdf. Acessado em: 01 de jul. de 2021.

CR TOWNSEND, N. COSTA, A. PEREIRA RGDE, CCD SENGER. Características químico-bromatológica do caroço de açaí. Embrapa- CPAF, Rondônia (2001).

D. A. R. DE CASTRO; H. J. DA SILVA RIBEIRO; C. C. FERREIRA; L. H. H. GUERREIRO; M. DE ANDRADE CORDEIRO; A. M. PEREIRA; W. G. DOS SANTOS; F. B. DE CARVALHO; J. O. C. SILVA JR.; R. LOPES E OLIVEIRA; M. C. SANTOS; S. DUVOISIN JR; L. E. P. BORGES; N. T. MACHADO. Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açaí (*Euterpe oleracea*) Seeds. Fractionation, Editor Hassan Al-Haj Ibrahim: Fractionation, Intechopen ISBN: 978-1-78984-965-3, DOI: 10.5772/intechopen.79546.

D. Hoornweg, P. Bhada. What a waste. A global review of solid waste management Urban Dev. Ser. Knowl. Pap., 281 (2012), p. 44.

D. R. POMPEU; E. M. SILVA; H. ROGEZ. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology. Bioresource Technology 100 (2009) 6076–6082.

DANISH M, RAFATULLAH M, SULAIMAN O, HASHIM R, AHMAD T. in Advances in Chemistry Research, ed. James C. Taylor, chapter 3: Activated Carbons: Preparations and Characterizations, vol. 11, p-38; 2011.

DAVID DEL POZO-INSFRAN; CARMEN H. BRENES; STEPHEN T. TALCOTT. Phytochemical Composition and Pigment Stability of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 1539–1545.

DEL POZO-INSFRAN D, PERCIVAL SS, PERCIVAL SS (2006). Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) polyphenolics in their glycoside and aglycone forms induce apoptosis of HL-60 leukemia cells. *J Agr Food Chem* 54:1222–1229.

DEMIRBAS. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Process. Technol.*, 88 (2007), pp. 591-597.

E. RANZI, A. CUOCI, T. FARAVELLI, A. FRASSOLDATI, G. MIGLIAVACCA, S. PIERUCCI, S. SOMMARIVA. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy Fuel.*, 22 (2008), pp. 4292-4300.

F.A.M. Lino, K.A.R. Ismail. Energy and environmental potential of solid waste in Brazil *Energy Pol.*, 39 (2011), pp. 3496-3502.

FAO, O Estado da Alimentação e Agricultura. Biocombustíveis: Perspectivas, Riscos e Oportunidades (2008).

FAOSTAT, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. (2017). Disponível: <http://fao.org/faostat>.

FELIPE FERNANDO DA COSTA TAVARES; MARCOS DANILÓ COSTA DE ALMEIDA; JOÃO ANTÔNIO PESSOA DA SILVA; LUDMILA LEITE ARAÚJO; NILO SÉRGIO MEDEIROS CARDOZO; RUTH MARLENE CAMPOMANES SANTANA. Thermal treatment of açaí (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. *Polímeros* vol.30 n°.1 São Carlos 2020 Epub July 01, 2020.

FERDINAND F.W., STEENE L.V., BLAISE K.K., SIAKA T. Prediction of pyrolysis oilhigher heatingvalue with gas chromatography–mass spectrometry. *Fuel*. 2012, 96: 141–154.

G. PERKOULIDIS, A. PAPAGEORGIOU, A. KARAGIANNIDIS, S. KALOGIROU. Integrated assessment of a new Waste-to-Energy facility in Central Greece in the context of regional perspectives. *Waste Manag.*, 30 (2010), pp. 1395-1406.

G. QUIJANO, J.S. ARCILA, G. BUITRÓN. Microalgal-bacterial aggregates: applications and perspectives for wastewater treatment. *Biotechnol Adv*, 35 (6) (2017), pp. 772-781.

G. ZHANG, S. JI, B. XI. Feasibility study of treatment of amoxillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis. *Desalination*, 196 (1) (2006), pp. 32-42.

GÓMEZ, J. ZUBIZARRETA, M. RODRIGUES, C. DOPAZO, N. Fueyo. Potential and cost of electricity generation from human and animal waste in Spain. *Renew. Energy*, 35 (2010), pp. 498-505.

H. KARCZ, R. GŁĄBIK, M. KANTOREK, Z. MODLIŃSKI, P. RĄCZKA, J. ZMYŚLONY, K. FOLGA, K. RZEPA, A. KOSIOREK-HERBUŚ. Efekty ekonomiczno-eksploatacyjne spalania biomasy w przedpalenisku kotła energetycznego. *Energy Ekol.* (2010), pp. 115-127.

H. LATA, V.K. GARG, R.K. GUPTA. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated *Parthenium* biomass: equilibrium and kinetic modeling. *Desalination*, 219 (2008), pp. 250-261.

H.F. ZHOU, R.J. HAYNES. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Cri Rev Environ Sci Technol*, 40 (2010), pp. 909-977.

H.H. MARDHIAH, H.C. ONG, H.H. MASJUKI, S. LIM, H.V. LEE. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 67 (2017), pp. 1225-1236.

H.W. LEE, Y.-M. KIM, S. KIM, C. RYU, S.H. PARK, Y.-K. PARK. Review of the use of activated biochar for energy and environmental applications. *Carbon Lett.*, 26 (2018), pp. 1-10.

HOMMA, A. K. O. ET AL. Açaí: novos desafios e tendências. *Amazônia: Ci. & Desenv.*, Belém, v. 1, n. 2, jan./jun. 2017.

I.M. MENDONÇA, F.L. MACHADO, C.C. SILVA, S. DUVOISIN JUNIOR, M.L. TAKENO, P.J. DE SOUSA MAIA, L. MANZATO, F.A. DE FREITAS. Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a low-cost solid catalyst in soybean oil ethanolysis: statistical optimization. *Energy Convers. Manag.*, 200 (2019), p. 112095.

IBGE. Produção Agrícola Municipal (PAM), Produção Agrícola Municipal (PAM). <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas> (2017). Acessado em 29 de junho de 2021. Rio de Janeiro.

International Energy Agency (IEA) Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) - Annex I : Municipal Solid Waste Potential in Cities (2016).

International Energy Agency. Total Primary Energy Supply (TPES) by Source, World 1990-2017. IEA Stat. (2020). Acesso: 17 de julho de 2021.

J. PISKORZ, D. RADLE, D.S. SCOTT, On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 9 (n.d.) 121–137.

J.D. DE LIMA, J.F.T. JUCA, G.A. REICHERT, A.L.B. FIRMO. Use of decision support models to analyze technological alternatives for municipal solid waste treatment in South Region of Brazil. *Eng. Sanitária Ambient.*, 19 (2014), pp. 33-42.

J.H. CLARK, T.J. FARMER, L. HERRERO-DAVILA, J. SHERWOOD. Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences. *Green Chem.*, 18 (2016), pp. 3914-3934.

J.L. BANYASZ, S. LI, J.L. LYONS-HART, K.H. SHAFER. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetraldehyde evolution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 57 (2001), pp. 223-248.

J.P. RAFAŁ BAL. Renewable energy sources and possibilities of their practical use (in Polish: Odnawialne źródła energii i możliwości ich praktycznego wykorzystania). *Pract. Asp. Using Renew. Energy Sources* (in Polish *Prakt. Aspekty Wykorzystania Odnawialnych Źródeł Energii*), Podlaska Fundacja Rozwoju Regionalnego, Podlaska Agencja Zarządzania Energią (2006), pp. 13-24. Białystok, Poland.

J.R. GARCÍA, U. SEDRAN, M.A.A. ZAINI, Z.A. ZAKARIA. Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018), pp. 5076-5085.

JM NOVAK, I. LIMA, B. XING, JW GASKIN, C. STEINER, KC DAS, M. AHMEDNA, D. REHRAH, DONALD W. WATTS, WJ BUSSCHER, H. SCHOMberg. Caracterização do biochar projetado produzido em diferentes temperaturas e seus efeitos em uma areia argilosa. *Ann. Environ. Sci.*, 3 (2009), pp. 195 – 206.

JOSÉ DALTON CRUZ PESSOA; MARCOS ARDUIN; MARIA ALICE MARTINS; JOSÉ EDMAR URANO DE CARVALHO. Characterization of açaí (*E. oleracea*) fruits and its processing residues. *Braz. arch. biol. technol.* vol.53 no.6 Curitiba Nov./Dec. 2010, <https://doi.org/10.1590/S1516-89132010000600022>.

JOSÉ DALTON CRUZ PESSOA; PAULA VANESSA DA SILVA E SILVA. Effect of temperature and storage on açaí (*Euterpe oleracea*) fruit water uptake: simulation of fruit transportation and pre-processing. *Fruits*, 2007, Vol. 62, 295–302; DOI: 10.1051/fruits:2007025.

K.K. DE L. YAMAGUCHI, L.F.R. PEREIRA, C.V. LAMARÃO, E.S. LIMA, V.F. DA VEIGA-JUNIOR. Amazon acai: chemistry and biological activities: a review. *Food Chem.*, 179 (2015), pp. 137-151.

KB CANTRELL, PG HUNT, M. UCHIMIYA, JM NOVAK, KS RO. Impacto da temperatura de pirólise e da fonte de esterco nas características físico-químicas do biocarvão. *Bioresource Technol.*, 107 (2012), pp. 419 – 428.

L. WANG, G. MU, C. TIAN, L. SUN, W. ZHOU, P. YU, J. YIN, H. FU. Porous graphitic carbon nanosheets derived from cornstalk biomass for advanced supercapacitors. *ChemSusChem*, 6 (5) (2013), pp. 880-889.

L.A. DE S. RIBEIRO, G.P. THIM, M.O. ALVAREZ-MENDEZ, A. DOS REIS COUTINHO, N.P. DE MORAES, L.A. RODRIGUES. Preparation, characterization, and application of low-cost açaí seed-based activated carbon for phenol adsorption. *Int. J. Environ. Res.*, 12 (2018), pp. 755-764.

L.A. RODRIGUES, M.L.C.P. DA SILVA, M.O. ALVAREZ-MENDES, A. DOS R. COUTINHO, G.P. Thim Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chem. Eng. J.*, 174 (1) (2011), pp. 49-57.

L.K.C. DE SOUZA, A.A.S. GONÇALVES, L.S. QUEIROZ, J.S. CHAAR, G.N. DA ROCHA FILHO, C.E.F. DA COSTA. Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO₂ capture. *SM&T* (2020), Article e00168.

L.K.C. DE SOUZA, J.C. MARTINS, D.P. OLIVEIRA, C.S. FERREIRA, A.A.S. GONÇALVES, R.O. ARAUJO, J. DA SILVA CHAAR, M.J.F. COSTA, D.V. SAMPAIO, R.R. PASSOS, L.A. POCRIFKA. Hierarchical porous carbon derived from acai seed biowaste for supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 31 (2020).

L.S. QUEIROZ, L.K.C. DE SOUZA, K.T.C. THOMAZ, E.T. LEITE LIMA, G.N. DA ROCHA FILHO, L.A.S. DO NASCIMENTO, L.H. DE OLIVEIRA PIRES, K. DO C.F. FAIAL, C.E.F. DA COSTA. Activated carbon obtained from Amazonian biomass tailings (acai seed): modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *J. Environ. Manag.*, 270 (2020), p. 110868.

LABEGALINI, A. Obtenção de Biochar a partir da pirólise rápida de torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2013.

LEHMANN, J., JOSEPH S. Biochar para gestão ambiental: uma introdução. *Sci. Technol.*, 1 (2009), pp. 1 – 12.

LESSA, P. C. L. Adsorção de Lixiviado em carvão de caroço de açaí (*Euterpe Olerácea*). Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, 2019.

LIMA, C. K. P., MORI, F. A., MENDES, L. M., ET AL., “Características anatômicas e química da madeira de clones de *Eucalyptus*”, *Cerne*, Lavras, v. 13, n. 2, pp. 123-129, set. 2007.

LINA BUFALINO; ARQUEANISE ANDRADE GUIMARAES; BRENO MARQUES DA SILVA E SILVA; RAFAEL LUCAS FIGUEIREDO DE SOUZA; ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES DE MELO; DHIMITRIUS NEVES PARAGUASSU SMITH DE OLIVEIRA; PAULO FERNANDO TRUGILHO. Local variability of yield and physical properties of açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. *J. Renewable Sustainable Energy* 10, 053102 (2018).

M. DANISH, O. SULAIMAN, M. RAFATULLAH, R. HASHIM, A. AHMAD. Kinetics for the removal of paraquat dichloride from aqueous solution by activated date (*Phoenix dactylifera*) stone carbon. *J Disp. Sci Technol*, 31 (2010), pp. 248-259.

M. DANISH, R. HASHIM, M.N.M. IBRAHIM, M. RAFATULLAH, O. SULAIMAN, T. AHMAD, M. SHAMSUZZOHA, A. AHMAD. Sorption of copper (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions using calcium oxide activated date stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Chem Eng Data*, 56 (2011), pp. 3607-3619.

M. DANISH, T. AHMAD, R. HASHIM, M.R. HAFIZ, A. GHAZALI, O. SULAIMAN, S. HIZIROGLU. Characterization and Adsorption Kinetic Study of Surfactant Treated Oil

Palm (*Elaeis guineensis*) Empty Fruit Bunches. Desalin Water Treat, 57 (20) (2016), pp. 9474-9487.

M. GARCÍA JARAMILLO, L. COX, HE KNICKER, J. CORNEJO, KA SPOKAS, MC HERMOSÍN. Caracterização e seleção de biochar para uma retenção eficiente de triciclazol em um arrozal aluvial inundado. J. Hazard. Mater., 286 (2015), pp. 581 – 588.

M.A. MOHAMMAD RAZI, M.N.A. MOHD HISHAMMUDDIN, R. HAMDAN. Factor affecting textile dye removal using adsorbent from activated carbon: a review. MATEC Web Conf., 103 (2017), Article 06015.

M.I. AGUILAR, J. SÁEZ, M. LLORÉNS, A. SOLER, J.F. ORTUÑO. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. Water Res, 36 (11) (2002), pp. 2910-2919.

M.I. HOPPEN, K.Q. CARVALHO, R.C. FERREIRA, F.H. PASSIG, I.C. PEREIRA, R.C.P. RIZZO-DOMINGUES, M.K. LENZI, R.C.R. BOTTINI. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. J. Environ. Chem. Eng., 7 (2019), p. 102862.

M.K. SATO, H.V. DE LIMA, A.N. COSTA, S. RODRIGUES, A.J.S. PEDROSO, C.M.B. DE FREITAS MAIA. Biochar from Acai agroindustry waste: study of pyrolysis conditions. Waste Manag., 96 (2019), pp. 158-167.

M.M.V. LEME, M.H. ROCHA, E.E.S. LORA, O.J. VENTURINI, B.M. LOPES, C.H. FERREIRA Techno-economic analysis and environmental impact assessment of energy recovery from Municipal Solid Waste (MSW) in Brazil. Resour. Conserv. Recycl., 87 (2014), pp. 8-20.

MARCELO MORITA LINDOLFO; GILSON SÉRGIO BASTOS DE MATOS; WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA; ANTÔNIO RODRIGUES FERNANDES. Productivity and nutrition of fertigated açaí palms according to boron fertilization. Rev.

Bras. Frutic. vol.42 no.2 Jaboticabal 2020 Epub Apr 06, 2020;
<https://doi.org/10.1590/0100-29452020601>.

MARTINS ET AL., (2009). COMPORTAMENTO TÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS DE MESOCARPO E CAROÇO DO AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.) Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, dezembro 2009.

MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., PESSOA, J. D. C., “Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)”, Revista Brasileira de Fruticultura (Impresso), v. 31, pp. 1150-1157, Dez. 2009.

MATILAINEN, M. SILLANPÄÄ. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. Chemosphere, 80 (4) (2010), pp. 351-365.

MESQUITA, A. DE L., Estudos de processos de extração e caracterização de fibras do fruto do Açaí (*Euterpe oleracea* MART.) da Amazônia para produção de ecopainel de partículas homogêneas de média densidade, 2013, 166 f., Tese de D.Sc, Universidade Federal do Pará, UFPA, Belém, PA, Brasil, 2013.

MICHAEL HEINRICH; TASLEEM DHANJI; IVAN CASSELMAN. Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) — A phytochemical and pharmacological assessment of the species' health claims. Phytochemistry Letters 4 (2011) 10 – 2111.

MORAES, J. R. S. C., OLIVEIRA, C. M., FERREIRA, E. M., ET AL., “Análise do poder germinativo de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea* MART.), em diferentes tipos de tratamentos, utilizando serragem como substrato”, In: 64^a Reunião Anual da SBPC, São Luiz, Maranhão, Brasil, 22-27 Julho 2011.

MS CRAVO, IJM VIÉGAS, EC BRASIL. Recomendações de adubação e calagem para o Estado do Pará. Embrapa Amazônia Oriental, Pará (2017).

N. MUÑIZ-MIRET, R. VAMOS, M. HIRAKO, F. MONTAGNINI, RO MENDELSOHN. O valor econômico do manejo do açaí (*Euterpe oleracea* mart.) Nas várzeas do estuário do Amazonas, Pará, Brasil. *Forest Ecology and Management*, 87 (1996), pp. 163 – 173.

N.M. NOR, L.L. CHUNG, L.K. TEONG, A.R. MOHAMED. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *J Environ Chem Eng*, 1 (2013), pp. 658-666.

NEYVA, A. C. (2004). Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração. São Paulo: PQI / EPUSP. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI, - 5841.

OKMAN, S. KARAGÖZ, T. TAY, M. ERDEM. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. *Appl. Surf. Sci.*, 293 (2014), pp. 138-142.

P. MCKENDRY. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour. Technol.*, 83 (2002), pp. 47-54.

PEREIRA, P. H. F., ROSA, M. F., CIOFF, M. O. H., et al., “Vegetal fibers in polymeric composites: a review”, *Polímeros*, São Carlos, v. 25, n.1, pp. 9-22, 2015.

POLETTI, M., ORNAGHI JÚNIOR, H. L., ZATTERA, A. J., “Native cellulose: structure, characterization and thermal properties”, *Materials*, n. 7, pp. 6105-6119, Ago. 2014. QUIRINO, M. G. Q. Estudo de matriz polimérica produzida com resina natural e fibra da semente de açaí (*Euterpe precatoria*), Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Amazonas, UFAM, Manaus, AM, Brasil, 2010.

R.O. ARAUJO, J. DA S. CHAAR, L.S. QUEIROZ, G.N. DA ROCHA FILHO, C.E.F. DA COSTA, G.C.T. DA SILVA, R. LANDERS, M.J.F. COSTA, A.A.S. GONÇALVES, L.K.C. DE SOUZA. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Convers. Manag.*, 196 (2019), pp. 821-830.

RAMAYAH T, CHOW LEE JW, LIM S. Sustaining the environment through recycling: an empirical study. *J Environ Manag.* 2012; 102: 141– 147.

S. KANG, J. JUNG, JK CHOE, YS OK, Y. CHOI. Efeito do tamanho de partícula do biochar na cinética de sorção de composto orgânico hidrofóbico: Aplicabilidade do uso de tamanho representativo. *Sci. Total Environ.*, 619 (2018), pp. 410 - 418, 10.1016.

S. KANG, J. JUNG, JK CHOE, YS OK, Y. CHOI. Efeito do tamanho de partícula do biochar na cinética de sorção de composto orgânico hidrofóbico: Aplicabilidade do uso de tamanho representativo. *Sci. Total Environ.*, 619 (2018), pp. 410 – 418.

S. KUMAR, C. GURIA, A. MANDAL. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone/bentonite nanoparticles mixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water. *Sep Purif Technol.*, 150 (2015), pp. 145-158.

S. LATA, S.R. SAMADDER. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. *J Environ Manag*, 166 (2016), pp. 387.

S. MOPOUNG, P. MOONSRI, W. PALAS, S. KHUMPAI. Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution. *Sci. World J.*, 2015 (2015), pp. 1-9.

S. UÇAR, M. ERDEM, T. TAY, S. KARAGÖZ. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (21) (2009), pp. 8890-8896.

S.E.H. COMSTOCK, T.H. BOYER. Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness. *Chem Eng J*, 241 (2014), pp. 366-375.
SABBAS T, POLETTINI A, POMI R, ASTRUP T, HJELMAR O, MOSTBAUER P, LECHNER P. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.* 2003; 23(1): 61– 88.

SAIKKU L, SOIMAKALLIO S E PINGOUD K, Atribuindo as emissões de carbono da mudança do uso da terra à biomassa exportada. Avaliação de Impacto Ambiental Rev 37: 47 – 54 (2012).

SANABRIA, N. & SANGRONIS, E. 92007). Caracterización Del açaí o manaca (*Euterpe oleracea* Mart.). Um fruto Del Amazonas. Archivos latinoamericanos Del nutrición, 57,1-6.

SARA SABBE; WIM VERBEKE; ROSIRES DELIZA; VIRGINIA MATTA; PATRICK VAN DAMME. Effect of a health claim and personal characteristics on consumer acceptance offruit juices with different concentrations of açaí (*Euterpe oleracea*Mart.). Appetite 53 (2009) 84–9286.

SILVA, ROBERTO PERES DA. DISSERTAÇÃO (MESTRADO ACADÊMICO) - Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Agroenergia, 2018.

State Inventory of Municipal Solid Waste – 2016. São Paulo (Brazil) (2017).

T. AHMAD, M. RAFATULLAH, A. GHAZALI, O. SULAIMAN, M. DANISH, R. HASHIM. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. Environ Sci Poll Res, 19 (2012), pp. 1464-1484.

T. MANEERUNG, J. LIEW, Y. DAI, S. KAWI, C. CHONG, C.H. WANG. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. Bioresour. Technol., 200 (2016), pp. 350-359.

T. WANG, Y. ZHAI, Y. ZHU, C. LI, G. ZENG. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. Renew. Sust. Energ. Rev., 90 (2018), pp. 223-247.

T.J.M. FRAGA, D.M.D.S.M. FRAGA, T.C. DA SILVA, M.N. CARVALHO, M.A. DA M. SOBRINHO. Adsorption of reactive dyes onto thermally treated waste from aluminum lamination. *Water Pract. Technol.*, 13 (2018), pp. 629-641.

T.N.V. DE SOUZA, M.G.A. VIEIRA, M.G.C. DA SILVA, D. DO S.B. BRASIL, S.M.L. DE CARVALHO. H₃PO₄-activated carbons produced from açaí stones and Brazil nut shells: removal of basic blue 26 dye from aqueous solutions by adsorption. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26 (2019), pp. 28533-28547.

T.N.V. DE SOUZA, S.M.L. DE CARVALHO, M.G.A. VIEIRA, M.G.C. DA SILVA, D. DO S.B. BRASIL. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. *Appl. Surf. Sci.*, 448 (2018), pp. 662-670.

T.S. PESSÔA, L.E. DE LIMA FERREIRA, M.P. DA SILVA, L.M. PEREIRA NETO, B.F. DO NASCIMENTO, T.J.M. FRAGA, E.F. JAGUARIBE, J.V. CAVALCANTI, M.A. DA MOTTA SOBRINHO. Açaí waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. *J. Clean. Prod.*, 240 (2019), p. 118047.

TAN ST, LEE CT, HASHIM H, HO WS, LIM JS. Optimal process network for municipal solid waste management in Iskandar Malaysia. *J Clean Prod.* 2014; 71: 48– 58.

V. SINGH, J. MASABNI, P. BAUMANN, T. ISAKEIT, M. MATOCHA, T. PROVIN, R. LIU, K. CARSON, M. BAGAVATHIANNAN. Activated charcoal reduces pasture herbicide injury in vegetable crops. *Crop Protect.*, 117 (2019), pp. 1-6.

VASCONCELOS ET AL/74° Congresso Anual Abm Week. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ENDOCARPO DO AÇAÍ. (2019).

W. KLOSE, S. RINCON. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour. *Fuel*, 86 (2007), pp. 203-209.

World Bioenergy Association Global Bioenergy Statistics, vol. 2019 (2019).
<https://worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics>.

WS CHOI, SE LEE, HS LEE, YH LEE, BS PARK. Atividades antioxidantes de extratos de metanol de plantas medicinais tropicais e orientais. Han'guk Nonghwa Hakhoechi, 41 (1998), pp. 556 – 559.

YAMAGUCHI, K. K. DE L; PEREIRA, L. F. R; LAMARÃO, C. V; LIMA, E. S; VEIGA-JUNIOR, V. F. DA. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review, Food Chemistry, Volume 179, 2015, Pages 137-151.

Z. HEIDARINEJAD, M.H. DEHGHANI, M. HEIDARI, G. JAVEDAN, I. ALI, M. SILLANPÄÄ. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. Environ. Chem. Lett., 18 (2020), pp. 393-415.