Estudo do processo de produção de biochar via pirólise da semente de açaí visando à remediação do solo

Study of the biochar production process via açaí seed pyrolysis aiming at soil remediation

- Data de entrada: 06/01/2023
- Data de aprovação: 12/07/2023

 Wagner Monteiro Lucena^{1°} | Fernanda Paula da Costa Assunção¹ | Douglas Alberto Rocha
 DOI: https://doi.org/10.36659/dae.2024.042

 de Castro² | Lauro Henrique Hamoy Guerreiro¹ | Nélio Teixeira Machado¹
 DOI: https://doi.org/10.36659/dae.2024.042

ORCID ID

Lucena WM 💿 https://orcid.org/0009-0007-5180-6361 Assunção FPC 💿 https://orcid.org/ 0000-0002-4094-2815 De Castro DAR () https://orcid.org/0000-0001-6077-6634 Guerreiro LHH () https://orcid.org/0009-0000-6052-3725 Machado NT () https://orcid.org/0000-0001-9800-3565

Resumo

Neste trabalho se investigou a produção de *biochar* (biocarvão) oriundo do processo de pirólise dos caroços de açaí (*Euterpe oleracea*), utilizando as temperaturas de 400°C e 450°C. Observou-se que a temperatura do processo influencia o rendimento de *biochar*. Os resultados mostraram que, com o aumento de temperatura o rendimento do *biochar* diminui, enquanto o do bio-óleo aumenta. A temperatura de pirólise alterou a morfologia do *biochar*, sendo reduzido a pó depois dela. Assim, 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 (HCI). Os dados de equilíbrio foram analisados com base nas isotermas de Langmuir e Freundlich. A cinética foi avaliada de acordo com a variação de tempo para a concentração de 1% v/v de ácido acético (CH₃COOH), conforme os modelos cinéticos obtidos. Desse modo, conclui-se que o *biochar* dos caroços de açaí é um adsorvente de baixo custo com capacidade satisfatória para remediação do solo. A partir dos resultados dos ensaios de adsorção foi constatado 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.

Abstract

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

Keywords: Açaí kernel. Adsorption. Biochar. Pyrolysis. Remediation.



¹ Universidade Federal do Pará – Belém – Pará – Brasil

² Universidade Luterana do Brasil – Manaus – Amazonas – Brasil

^{*} Autor correspondente: wagnerlucenaeng@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

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

Uma das matérias-primas lignocelulósicas utilizada em larga escala na Amazônia brasileira é o caroço de açaí (Lindolfo *et al.*, 2020), as suas palmeiras têm 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 para atividades extrativistas de comunidades rurais do estado do Pará (Del Pozo-Insfran; Brenes; Talcott, 2004). Nas safras de 2016 a 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%), o que gerou grande quantidade de resíduos sólidos (Del Pozo-Insfran; Brenes; Talcott, 2004; De Lima *et al.*, 2004).

Os resíduos lignocelulósicos são utilizados atualmente na geração de eletricidade a partir de sua queima. Essas matérias-primas são materiais recalcitrantes e 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 químicos podem ser classificados em quatro categorias gerais: pirólise lenta, pirólise instantânea, gaseificação e pirólise rápida. Essas técnicas se referem ao uso de biomassa como combustível e envolvem alto aporte de energia para quebrar o teor de lignina, geralmente necessitando de altas temperaturas (> 600°C).

Assim, podemos destacar a pirólise, que consiste em um processo de conversão térmica da biomassa em energia onde se utiliza elevadas temperaturas em um ambiente inerte, 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 (modelo 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. Os usos mais comuns são para tratamento de efluentes por adsorção (Cazetta et al., 2016; García et al., 2018), para catálise e como agente redutor químico (Liu; Astruc, 2018). Além disso, é relatado em 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 é um dos pontos-chave do conceito de Economia Circular Industrial (ICE), que é a agregação de valor aos resíduos e efluentes de processos industriais que de outra forma seriam descartados e causariam degradação ao meio ambiente e aumento de custos (Clark et al., 2016; Fraga et al., 2018).

Além disso, esses resíduos precisam ser removidos e encaminhados a um destino final que não venha causar impactos ao meio ambiente (Godoy, 2013; Wang *et al.*, 2013). Nesse contexto, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) regulamentou, a partir de agosto de 2014, a proibição da disposição em aterro sanitário de qualquer resíduo passivo de reaproveitamento (Brasil, 2011). Este trabalho se propõe a investigar os parâmetros da adsorção líquida do biocarvão (biochar), obtido no processo de pirólise em escala de bancada dos carocos de acaí 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 fazer testes de capacidade de adsorção do ácido acético (adsorvato) em superfície do biochar (adsorvente), utilizando diferentes concentrações do ácido em soluções aguosas, avaliar sua adsorção líquida de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich e sua cinética de adsorção a partir da ativação química com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 2 mol.L-1, avaliando também a sua morfologia para o possível reaproveitamento desse material.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

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

2.2 Objetivos específicos

 Investigar a influência do processo de ativação química com ácido clorídrico (HCl) na capacidade de absorção de ácido acético (CH₃COOH) em solução aquosa;

• Caracterização morfológica, textural e a cristalografia do biocarvão ativado quimicamente com HCl via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Ensaio de Área Superficial (BET) e Difração de raios X (DRX);

 Investigar a cinética de adsorção de ácido acético em carvão produzido via pirólise de sementes de açaí e 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 de equilíbrio, determinando os parâmetros das isotermas de adsorção.

3 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. Dessa 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 1 se tem o fluxograma das etapas e atividades desenvolvidas na pesquisa.



Figura 1 – Fluxograma das etapas da pesquisa.

3.1 Coleta e tratamento dos caroços de açaí

Os caroços de açaí, que são a biomassa empregada nos experimentos da pirólise, foram coletados em estabelecimentos comerciais localizados no Bairro do Guamá, no Município de Belém (PA). Eles 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 os mesmos se apresentavam mal acondicionados e expostos ao ambiente. Por isso, foi necessário a realização do processo de secagem para separar água de umidade dos caroços, pois o teor de umidade desfavorece o processo de pirólise.

3.1.1 Processo de secagem térmica e cominuição

Objetivando reduzir o teor de umidade do caroço de açaí, foi realizado inicialmente o processo de secagem em uma estufa térmica 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 1. Em seguida, foi realizada a cominuição dos caroços de açaí para duas cargas, com auxílio de um moinho de facas. Para a primeira carga (50 kg) se utilizou 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. Logo após, foi calculado o rendimento do processo de cominuição por meio da Equação 2.

$$U(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$
 (1)

Onde,

U = umidade relativa; M_f = massa final; M_i = massa inicial.

$$\eta(\%) = \frac{M_f}{M_{ipc}} \times 100 \tag{2}$$

Onde,

η = rendimento

M_{inc} = massa inicial do processo de cominuição.

3.1.2 Aparato experimental

O aparato experimental de bancada é composto por um reator de borossilicato de geometria cilíndrica e com capacidade volumétrica de 160 ml. Ele é acoplado a um condensador de vidro borossilicato tipo Liebig (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 borossilicato 250 ml (erlenmeyer) 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 2 ilustra a descrição da unidade de pirólise em Escala de Laboratório e o aparato experimental montado.



Figura 2 – a) Aparato Experimental e b) *Layout* da unidade de Pirólise em escala de laboratório.

3.1.3 Experimentos de Pirólise na escala de bancada

Para a realização dos processos de pirólise foram utilizados, aproximadamente, 50 g de caroços de açaí cominuídos. 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 1.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais dos experimentos realizados na unidade de bancada do Laboratório de Processos de Separacões Térmicas (THERMITEK).

Experimentos	Pirólise	Tempo de residência	Temperatura
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

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 pesadas com 50 g. Em seguida, eles foram depositados no reator de vidro borossilicato, 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 se manter constante cada temperatura final de operação. O aparato experimental foi montado com a conexão do condensador de resfriamento no reator, onde o fluido refrigerante se encontrava a 20°C. Desse modo e na 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.

$$t = \frac{T_{operação} - T_{ambiente}}{TA}$$
(3)

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 líguidos (bio-óleo e fase aguosa) foram recolhidos em erlenmeyer e os produtos sólidos (biocarvão) foram pesados para a obtenção dos rendimentos dos processos. Os rendimentos dos gases não condensáveis foram obtidos pela diferença 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) e para o cálculo de rendimento das fases. Os rendimentos dos produtos da reação de pirólise de cada experimento foram calculados a partir da Equação 4.

$$R_{PRP} = \frac{mp}{mss} \times 100$$
 (4)

Onde:

R_{PRP} = rendimento do processo reacional de pirólise (%);

mp = massa de produto obtido (g);

mss = massa seca dos caroços de açaí

3.1.4 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 (HCI) a 2,0 molar em duas amostras de *biochar* peneirado com massas de 5,004 g e 5,007 g, sob temperaturas de 400°C e 450°C, respectivamente.

Os procedimentos foram realizados com o auxílio de um agitador magnético por um período de duas horas, conforme ilustrado na Figura 3. Adiante, as amostras foram filtradas e lavadas 11 vezes com 10 mL de água destilada e encaminhadas para uma estufa térmica, onde foram mantidas por um período de 24 horas a uma temperatura de 100°C.





3.1.5 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 de 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, e 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 dois 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 foi determinado pelo método AOCS Cd 3d-63 (2007).

Para a obtenção das cinéticas de adsorção, utilizou-se 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.

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

Para caracterização microscópica, bem como da composição físico-química e morfológica das amostras de biocarvões de açaí impregnados com HCL, utilizou-se a MEV juntamente com a EDS, técnicas que podem 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. O espectro de EDS foi realizado em uma área retangular da imagem de magnitude 2500, bem como a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

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

A 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*. O intervalo de varredura foi para valores de 2 θ variando entre 5° e 75°. A velocidade de varredura foi de 1° mim⁻¹, e o passo de leitura foi de 0,01°.

3.1.8 Análise de BET

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* e 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 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 duas horas.

4 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.

4.1 Processo de secagem, cominuição e peneiramento

A Tabela 2 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 na quantidade de matéria-prima coletada aproximadamente 40% é umidade na massa de biomassa, podendo esse resultado ser atribuído ao processo de despolpamento ao utilizar água para a extração do suco e ao descarte inapropriado dos caroços, os quais se encontravam expostos ao ambiente.

	•	5	, ,	
DADOS	SECAGEM	COMINUIÇÃO	PENEIRAMENTO	ղ 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	-	-	-

Tabela 2 – Dados resultantes dos processos de secagem, cominuição e peneiramento.

Finalizados os processos de pré-tratamentos (Figura 4), 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. Sem essas etapas anteriores ao processo de pirólise, seriam produzidos aproximadamente 53,17 % de subprodutos indesejáveis.



Figura 4 – Amostra obtida após secagem térmica, cominuição e peneiramento. Legenda: caroço + fibra (a), somente caroço (b) e somente fibra(c).

4.2 Experimentos de pirólise na unidade de bancada

A partir dos processos de pré-tratamento, 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°C e 450 °C nesses parâmetros. De acordo com a Figura 5, 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 5 – Processo de Pirólise dos caroços de açaí.

A Tabela 3 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.

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-óleo, respectivamente. Enquanto para os experimentos realizados a 450°C, o rendimento médio foi de 27,94% para o *biochar* e de 23,48% para o bio-óleo. 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.

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	
Bio-óleo	10,42	20,78	Bio-óleo	11,79	23,48	
Biochar	15,62	31,15	Biochar	14,03	27,94	
DADOC		TEMPERATURA (°C)				
DAI	DADOS		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		

Tabela 3 – Dados resultantes dos processos de pirólise nas temperaturas de 400°C e 450°C.

Esses valores podem ser justificados devido aos parâmetros do processo de pirólise, em que a temperatura tem papel de destaque de acordo com Cantrell *et al.*, (2012), pois influencia a conversão da biomassa e a distribuição dos produtos desse 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

4.3 Tratamento químico (impregnação) do biochar com solução de ácido clorídrico (HCI) 2,0 molar

A Tabela 4 demonstra os resultados obtidos durante o processo de lavagem após a impregnação.

	4	400 °C	450°C		
DADOS DE IMPREGNAÇÃO	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	

Tabela 4 – Dados resultantes dos processos de lavagens após a impregnação para temperaturas de 400°C e 450°C.

Em seguida, na Figura 6, tem-se o gráfico da curva do Índice de Acidez em relação ao número de lavagens realizadas, acompanhado da Equação 5.



Figura 6 – Curva do índice de Acidez (I.A.)em relação ao número de lavagens.

$$I.A. = \frac{70,56617 + (-0,01795 - 70,5661) * x^{2,45456}}{(0,46741^{2,45456} + x^{2,45456})}$$
(5)

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 se observa a aproximação desses pontos e com isso os valores dos índices de acidez chegam a ser tão próximos que 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.

4.4 Estudos cinéticos

4.4.1 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 e mais representativos modelos na maioria dos processos são os de Langmuir e Freundlich. A Figura 7 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, visando a modelagem cinética de isoterma de Langmuir e de isoterma Freundlich.



Figura 7 – Isoterma de Langmuir e Freundlich do biochar 400°C e 450°C, respectivamente.

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 foram correlacionadas com o modelo de Langmuir e Freundlich, exibindo erros quadráticos (R²) 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 na adsorção de demanda química de oxigênio (DQO) em carvão de caroços de açaí, exibindo erros quadráticos (R²) 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 (R²) de 0,9951 e 0,9958 e concentração de equilíbrio de 600 e 700 mg/g, respectivamente.

Abdelhafez e 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, sugeriram por meio dos resultados obtidos que a isoterma de Langmuir é o modelo mais adequado para descrever a adsorção de Pb em ambos os tipos de *biochars* ($r^2 \ge 0,97$) 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 8, expõem-se as isotermas de Freundlich e Langmuir das amostras 400°C e 450°C, respectivamente, de *biochar* impregnadas com ácido clorídrico.



Figura 8 – Isoterma de Langmuir e Freundlich dos biochar 400°C e 450°C impregnados, respectivamente.

A isoterma de adsorção do ácido acético em biocarvão de caroços de açaí foi correlacionada com o modelo de isoterma Langmuir e Freundlich, obtendo R² 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 estão de acordo com o encontrado por Costa *et. al.* (2022), que utilizou hidrocarvão de palha de milho impregnado com HCl que apresentaram R² 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 coefi-

cientes de relação (R) com valores significativos variando dentre 0,902 a 0,995 para Langmuir e Freundlich, respectivamente. Todos os carvões se adequaram melhor ao modelo de Freundlich, com valores de coeficientes superiores ao modelo de Langmuir.

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

A Figura 9 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 pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem, e a Tabela 5 traz os parâmetros do modelo para os experimentos.

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

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem para biocarvão in natura.





A análise dos gráficos apresentados na Figura 9 nos mostra 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 5 mostra os parâmetros obtidos, e 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 capacidade de adsorção maior para os modelos de pseudo-2ª ordem em ambos os casos. Os modelos cinéticos se ajustaram aos dados experimentais, apresentando uma acomodação melhor para os experimentos de 450°C que apresentaram R² de 0,99 em ambos os modelos. Para a temperatura de 400°C, apresentaram R² de 0,95 e 0,93 respectivamente para os modelos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem, mostrando um ajuste melhor para o modelo de primeira ordem.

4.4.3 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 com alterações na estrutura 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 50 um e 100 um, notando-se a alteração da morfologia das amostras do processo de pirólise para as temperaturas 400°C (Figura 10) e 450°C (Figura 11).

De Souza *et al.* (2020) constataram, nas imagens de MEV (com ampliação de 3.000x) do *biochar*

de açaí ativado com NaOH, a presença de poros. De acordo com a recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (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.



Figura 10 – Imagem de alta resolução da amostra de biocarvão a 400°C.



Figura 11 – Imagem de alta resolução da amostra de biocarvão a 450°C.

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 5. Nos resultados encontrados por De Castro (2019b) 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 e 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



Figura 12 – Espectros de EDS no intervalo de 0,0 e 4 keV 400°C

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* obtidas a partir de matérias-primas provenientes de biomassa vegetal (Bourke, 2007).

4.4.4 Resultado pela de Difratometria de Raios X pelo Método do Pó (DRX) sódio, ela 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 semiquantitativa das amostras. Atos contínuos são apresentados os espectros de EDS, demonstrando a composição das amostras de *biochar* a 400°C (Figuras 12) e 450°C (Figuras 13).



Figura 13 – Espectros de EDS no intervalo de 0,0 e 10 keV 450°C

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 14 e 15 mostram a ausência de picos referentes à presença de fases mineralógicas para ambos os *biochars* de 400 e 450°C, ou seja, tem-se a presença de um material de estrutura amorfa, com cristalinidades reduzidas e possuindo uma banda larga bem definida em 2 θ = 22,5, conforme relatado por Couto (2009) e também foi verificado por De Castro (2019b).



Figura 14 – Gráfico gerado através do DRX para amostra a 400°C



Figura 15 – Gráfico gerado através do DRX para amostra a 450°C

4.4.5 Resultados de BET

As análises realizadas pela técnica de BET fornecem informações relacionadas à área superficial das amostras e caracterização de porosidade. Na 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 6). 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. Dessa forma, a formação de poros e a maior degradação das amostras ocorrem devido às elevadas temperaturas.

Tabela 6 – Resultados de Ensaio de	Área Superficial (BET) obtidos	para as amostras de biochar.
------------------------------------	--------------------------------	------------------------------

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m². 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

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. Nesse sentido, obteve-se para o *biochar* de 450°C um valor de diâmetro de poros de 1.99096 nm, que demonstra um aumento de 550% em relação à 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 1,63x10-3 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.

5 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 se avaliou a influência das variáveis operacionais de cada etapa de produção sobre os rendimentos e os padrões de qualidade dos *biochars* obtidos, têm-se as seguintes conclusões:

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

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Resumo: Lucena WM, Machado NT; **Introdução:** Lucena WM, Assunção FPC; **Materiais e Métodos:** Lucena WM, Machado NT, Assunção FPC, De Castro DAR; **Resultados:** Lucena WM, Machado NT, Assunção FPC, De Castro DAR, Guerreiro LHH.

7 REFERÊNCIAS

AOCS Official Method CD 3d-63. American Oil Chemists` Society, Acid Value, 2007.

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*: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 55., 2017, Santa Maria. **Anais** [...]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, Seção 1, p. 1, 2010.

CANTRELL, K. B.; HUNT, P.G.; UCHIMIYA, M. *et al.* Impact of Pyrolysis Temperature and Manure Source on Physicochemical Characteristics of Biochar. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 107, p. 419-428, 2012.

CAZETTA, A. L; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C. *et al.* Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, DC, v. 4, n. 3, p. 1058-1068, 2016.

CLARK, J. H.; FARMER, T. J.; HERRERO-DAVILA, L.; SHERWOOD, J. Circular Economy Design Considerations for Research and Process Development in the Chemical Sciences. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 14, p. 3914-3934, 2016.

DE CASTRO, D. A. R. **Estudo do processo de pirólise de sementes de açaí** (Euterpe oleracea Mart.) **para produção de biocombustíveis**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019a.

DE CASTRO, D. A. R; RIBEIRO, H. J. da S.; FERREIRA, C. C. *et al.* Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açaí (*Euterpe oleracea*) Seeds. *In*: Ibrahim, H. A.-H. **Fractionation**. [*S. l.*]: Intechopen, 2019b. https://doi.org/10.5772/ intechopen.79546

DE LIMA, A. C. P.; BASTOS, D. L. R.; CAMARENA, M. A. *et al.* 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**, Berlin, v. 11, p. 925-935, 2021. https://doi.org/10.1007/ s13399-019-00551-w

DEL POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical Composition and Pigment Stability of Açaí

(*Euterpe oleracea Mart.*). Journal of Agricultural Food and Chemistry, Washington, DC, v. 52, n. 6, p. 1539-1545, 2004.

DE SOUZA, L. K. C.; GONÇALVES, A. A. S.; QUEIROZ, L. S. *et al.* Utilization of Açaí Stone Biomass for the Sustainable Production of Nanoporous Carbon for CO₂ Capture. **Sustainable Materials and Technologies**, Amsterdam, v. 25, e00168, 2020.

FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics. World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2022. FAO: Roma, 2022.

FERDINAND, F. W.; VAN DE STEENE, L.; BLAISE, K. K.; SIAKA, T. Prediction of Pyrolysis Oilshigher Heating value with Gas Chromatography–Mass Spectrometry. **Fuel**, London, v. 96, p. 141-154, 2012.

FRAGA, T. J. M.; FRAGA, D. M. dos S. M.; DA SILVA, T. C. *et al.* Adsorption of Reactive Dyes onto Thermally Treated Waste from Aluminum Lamination. **Water Practice and Technology**, London, v. 13, n. 3, p. 629-641, 2018.

GARCÍA, J. R.; SEDRAN, U.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation, Characterization, and Dye Removal Study of Activated Carbon Prepared from Palm Kernel Shell. **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 25, n. 6, p. 5076-5085, 2018.

HEINRICH, M.; TASLEEMDHANJI, T.; CASSELMAN, I. Açaí (*Euterpe oleracea. Mart.*) — A Phytochemical and Pharmacological assessment of the Species' Health Claims. **Phytochemistry Letters**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 10-21, 2011.

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

LESSA, L. C. P. Adsorção de lixiviado em carvão de caroço de açaí (Euterpe olerácea). 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

LINDOLFO, M. M.; DE MATOS, G. S. B.; PEREIRA, W. V. S.; FERNANDES, A. R. Productivity and Nutrition of Fertigated Açaí Palms According to Boron Fertilization. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 42, n. 2, 2020. https://doi. org/10.1590/0100-29452020601

MANEERUNG, T; LIEW, J.; DAI, Y. *et al.* Activated Carbon Derived from Carbon Residue from Biomass Gasification and Its Application for Dye Adsorption: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 200, p. 350-359, 2016.

SABBE, S.; VERBEKE, W.; DELIZA, R. *et al.* Effect of a Health Claim and Personal Characteristics on Consumer Acceptance Of Fruit Juices with Different Concentrations of Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*). **Appetite**, London, v. 53, n. 1, p. 84-92, 2009.

WANG, L.; MU, G.; TIAN, C. *et al.* Porous Graphitic Carbon Nanosheets Derived from Cornstalk Biomass for Advanced Supercapacitors. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 6, n. 5, p. 880-889, 2013.