



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – FACET
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

JANAÍNA CRISTIANE SANTOS

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DO ENDOCARPO DE
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DOURADOS - MS
2019

JANAÍNA CRISTIANE SANTOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DO ENDOCARPO DE
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)**

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Rozanna Marques Muzzi

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, na área de concentração Tecnologia Ambiental.

DOURADOS - MS
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S237p Santos, Janaina Cristiane
Produção e caracterização de biochar a partir do endocarpo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) [recurso eletrônico] / Janaina Cristiane Santos. -- 2019.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Rozanna Marques Muzzi.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. macaúba. 2. endocarpo. 3. biochar. 4. caracterização. I. Muzzi, Rozanna Marques.
II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL

Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Produção e caracterização de biochar a partir do endocarpo de macaúba (*Acrocomia aculeata*)”**, de autoria de **Janáina Cristiane Santos**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof.ª Dr.ª Rozanna Marques Muzzi
Presidente da banca examinadora

Prof. Dr. Jaime Humberto Palacio Revello
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Ivan Ramires
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 30 de abril de 2019.

A Deus por sua infinita bondade.

“Dedico esse trabalho aos meus pais João e Jameire e minha irmã, Juliana, que sempre me apoiaram e incentivaram para persistir e concluir essa etapa e por fazerem o possível e o impossível por mim, com todo amor do mundo”.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me conceder saúde e sabedoria para concluir mais essa etapa da minha vida.

Agradeço aos meus pais, João Henrique dos Santos e Jameire L. F. dos Santos, que sempre me apoiaram e incentivaram nas minhas decisões e desafios. Não mediram esforços para que esta etapa fosse concluída.

Agradeço também a minha irmã e minha avó, Juliana Santos e Romilda Santos, por me apoiar nos momentos que precisei, e em nome delas agradecer todos meus familiares. Meu sobrinho, João Rafael, que mesmo sem falar, sempre me deu forças para concluir este mestrado.

Meus amigos, em especial a Sarah Yasmim Lopes que sempre me hospedou da melhor forma possível, Silvana Pinheiro, Flávia Pinheiro e Bianca Bianchi que sempre me apoiaram e incentivaram.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Rozanna Muzzi que esteve sempre à disposição para que concluíssemos esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Robson Andrade e Prof.^a Dr.^a Patrícia Suegama pelo apoio dedicado durante a realização desta pesquisa.

Agradeço também a toda banca examinadora pela dedicação durante todo o processo de desenvolvimento.

RESUMO

A Palmeira Macaúba, abundante no território brasileiro, vem sendo cada vez mais explorada comercialmente devido a seu alto teor de óleo presente no fruto e potencial farmacológico. Os farelos gerados após extração dos óleos da polpa e da castanha têm mostrado potencial aproveitamento em alimentação animal. Ainda assim, outros resíduos sólidos são gerados nesse processamento, como o endocarpo. Essa parte do fruto envolve a amêndoa e através da conversão termoquímica pode ser transformado em material carbonáceo e ser aplicado como condicionador de solo, material adsorvente em tratamento de água e efluentes, entre outras aplicações. Nesta pesquisa o endocarpo da macaúba *in natura* foi submetido a tratamento térmico em atmosfera oxidante, com tempo de residência de 2h e temperaturas de 200 °C (B-200), 300 °C (B-300), 400 °C (B-400) e 500 °C (B-500). Para caracterizar os materiais obtidos foram realizadas as seguintes análises: Termogravimetria (TG/DTG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise textural (área superficial BET e volume dos poros), Difractometria de raios-x (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Essas análises evidenciaram influência significativa da temperatura de carbonização desses substratos tanto nas características físicas e espectroscópicas dos materiais obtidos, como nas características texturais dos produtos obtidos, onde a área superficial BET para o material obtido a 400 °C (B-400) aumentou cerca de 10 vezes comparado ao material obtido a 300 °C (B-300).

Palavra-chave: macaúba, endocarpo, biochar, caracterização.

ABSTRACT

The macaw palm tree, abundant in the Brazilian territory, has been increasingly commercially exploited due to its high oil content present in the fruit and pharmacological potential. The bran obtained from processes extraction of the pulp and chestnut oils have shown potential use in animal feed. Still, This part of the fruit involves the almond and through thermochemical conversion can be transformed into carbonaceous material and be applied as soil conditioner, adsorbent material in water and wastewater treatment, among other applications. In this work, the in natura endocarp was heat in an oxidant atmosphere, at temperatures of 200 °C (B-200), 300 °C (B-300), 400 °C (B-400) and 500 °C (B-500) by 2h. The material obtained was characterized by the following analyzes: Thermogravimetry (TG/DTG), Scanning Electron Microscopy (SEM), Textural Analysis (surface area BET and pore volume), X-ray Diffractometry (DRX) and Infrared Spectroscopy (FTIR). These analyses evidenced a significant influence of the carbonization temperature of these substrates on the characteristics of the materials obtained, as in the textural characteristics of the products obtained, where the surface area BET for the material obtained at 400 °C (B-400) increased ca. 10 times in relation to the material obtained at 300 °C (B-300).

Keywords: acrocomia, endocarp, biochar, characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico	15
Figura 2.	Preparo da biomassa (endocarpo da macaúba): a) imersão em solvente; b) refluxo em hexano; c) secagem	26
Figura 3.	Biomassa (endocarpo da macaúba) (a) antes da carbonização e (b) após a carbonização	26
Figura 4.	Curvas TG-DTG do endocarpo da macaúba <i>in natura</i>	30
Figura 5.	Curva TG-DTG deconvoluída do endocarpo da macaúba <i>in natura</i>	31
Figura 6.	Curvas TG-DTG deconvoluídas biochars obtidos a diferentes temperaturas de carbonização do endocarpo da macaúba: a) 200 °C (B-200), b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400)	32
Figura 7.	Curvas TG-DTG obtidas em atmosfera oxidante referente ao endocarpo da macaúba <i>in natura</i> (a) e nas temperaturas: b) 200 °C (B-200); c) 300 °C (B-300) e 400 °C (B-400)	34
Figura 8.	Micrografias dos materiais carbonáceos obtidos nas temperaturas: a) 200 °C (B-200), b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400)	37
Figura 9.	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre os produtos obtidos a -196 °C, nas temperaturas: a) 300 °C (B-300) e b) 400 °C (B-400)	38
Figura 10.	Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado: a) 300 °C (B-300) e b) 400 °C (B-400)	39
Figura 11.	Difratogramas dos materiais carbonáceos obtidos, nas temperaturas: a) 200 °C (B-200); b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400)	41
Figura 12.	Espectros de FTIR dos biochars, nas temperaturas: a) 200 °C (B-200); b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400)	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais componentes da biomassa lignocelulósica	16
Tabela 2.	Caracterização de diferentes biomassas in natura	17
Tabela 3.	Classificação comum de materiais orgânicos carbonizados	21
Tabela 4.	Área superficial e volume dos poros produzidos a partir de diferentes biomassas	24
Tabela 5.	Teor de carbono fixo e cinzas dos biochars, obtidos pela análise TG/DTG e pelo método ASTM	36
Tabela 6.	Propriedades texturais; análise aproximada e química	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. BIOMASSA.....	14
3.2. CONVERSÃO TERMOQUÍMICA.....	17
3.2.1. Pirólise	19
3.2.2. Combustão.....	19
3.2.3. Gaseificação	20
3.3. MATERIAIS CARBONÁCEOS	21
3.3.1. Biochar	22
3.3.2. Efeitos da temperatura sob as propriedades do biochar	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Preparo da biomassa (endocarpo da macaúba).....	25
4.2. Carbonização	26
4.3. Caracterização do endocarpo da macaúba in natura e produtos obtidos	27
4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	27
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4.3.3. Caracterização Textural	28
4.3.4. Difração de Raios X (DRX)	28
4.3.5. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Análise Termogravimétrica em atmosfera inerte (N ₂).....	29
5.2. Endocarpo da macaúba in natura.....	29
5.2.1. Material carbonizado - Biochars	32
5.3. Análise Termogravimétrica em atmosfera oxidante (O ₂).....	34
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
5.5. Análise Textural	38
5.6. Difrações de Raio X - DRX.....	41
5.7. Espectroscopia de Infravermelhos (FT-IR)	42
6. CONCLUSÕES.....	45
7. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

A agroindústria através do beneficiamento e processamento da matéria-prima e transformação dos produtos provenientes da agropecuária gera ao longo de sua cadeia produtiva uma grande quantidade de resíduos os quais são descartados de forma inadequada. A biomassa gerada como resíduo pode ser reutilizada, podendo gerar energia ou empregada para outros fins de modo a evitar passivos ambientais.

Diferentes matérias-primas vêm sendo estudadas como fontes renováveis com esse objetivo. Uma espécie que vem despertando muito interesse como matéria-prima na produção de biocombustíveis é a Palmeira Macaúba (*Acrocomia aculeata*) devido o alto teor de óleo presente no fruto e seus resíduos energéticos, além de ser uma planta nativa e abundante em diversos biomas do território brasileiro ^[1].

A *Acrocomia aculeata* é uma espécie de ampla distribuição geográfica no Brasil, ocorrendo nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, regiões Centro-Oeste e Sul, bem como pelo Nordeste e Norte do Brasil. Tendo maior incidência no bioma Cerrado, em destaque os estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul ^[2]. O fruto da Macaúba é constituído por quatro partes: epicarpo (casca), polpa, endocarpo e amêndoa.

Devido ao interesse de explorar o fruto da macaúba, principalmente a polpa e a amêndoa, como matéria para produção de óleos, a biomassa resultante desse processamento vem despertando a atenção dos pesquisadores para explorar todo o fruto. O endocarpo, por exemplo, corresponde a cerca de 21% dos resíduos gerados após o processamento e, quando comparado aos outros componentes do fruto, como por exemplo a polpa, apresenta características que chamam atenção para seu potencial

1 Evaristo, A. B. et al. **Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal**. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 571-577, abr.-jun. 2016.

2 Aquino, F.G et al. **Distribuição geográfica das espécies *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood ex. Mart. e *Caryocar brasiliense* Cambess. no bioma Cerrado**. In: Simpósio Nacional Cerrado: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais, Brasília, DF. 2008.

uso para geração de energia, como os maiores valores de carbono fixo, teor de lignina e densidade de energia ^[3].

Dessa forma, voltamos nosso interesse para o desenvolvimento de um produto carbonáceo de fácil obtenção, como o biochar. Esse material pode ser obtido por queima em forno mufla, em contato com ar atmosférico contendo teores normais de oxigênio.

O biochar na produção agrícola vem ganhando destaque devido os seus inúmeros benefícios para mitigar danos ao meio ambiente como, influencia nas mudanças climáticas e enriquecimento do solo ^[4], o que vem fazendo com que as pesquisas envolvendo este material ganhe destaque e desencadeia a busca por novas aplicações deste material.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as características do biochar obtido a partir do endocarpo da macaúba após ser submetido a diferentes temperaturas de tratamento.

3 Duarte, S. Lv, P., Almeida, G., Rolon, J.C, Perré, P. **Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp — *Acrocomia aculeata* — by isothermal pyrolysis in the range 250–550 °C.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 126, 88–98, 2017.

4 Lehmann, H. **A handful of carbon.** Nature, London, v. 447, 143-144. 2007.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir biochar a partir do endocarpo de macaúba.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a)** Avaliar o efeito da variação da temperatura de carbonização dos biochars obtidos a partir do endocarpo de macaúba;
- b)** Avaliar o efeito da variação de temperatura na carbonização dos produtos obtidos e relacionar os resultados com a composição do material *in natura* (biomassa);
- c)** Caracterizar, por análises termogravimétricas, espectroscópicas e de microscopia eletrônica os materiais obtidos.
- d)** Investigar as morfologias e as propriedades texturais dos produtos obtidos e relacionar os resultados com as temperaturas de carbonização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOMASSA

A biomassa é um termo usado para o material orgânico que provém de organismos, que armazenam energia, sendo o carbono o principal componente armazenado. Diante disso, diversos tipos de biomassas vêm sendo estudadas como fonte renovável para produzir energia destinada a produção de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos [5].

Dentre as fontes de biomassas pode-se citar a madeira e os resíduos de madeira, diversas espécies vegetais e seus resíduos, resíduo sólido urbano, resíduos animais, resíduo proveniente do processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas [6].

Como foi dito anteriormente, a biomassa é formada principalmente por carbono além dos elementos como: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e presente em menores proporções está o enxofre. Alguns tipos de biomassas apresentam também porções significativas de espécies inorgânicas.

A biomassa lignocelulósica é obtida a partir de matéria orgânica proveniente de fontes vegetais e animais. Os principais constituintes dessa biomassa são celulose, hemicelulose e lignina, e em menores quantidades os compostos que não pertencem à parede celular (extrativos). Estes constituintes podem variar consideravelmente entre diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro de uma espécie, dependendo do tipo de solo, condições climáticas e época da colheita [7]. A Figura 1 mostra os principais componentes da biomassa e suas transformações após tratamento térmico.

5 McKendry, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass**. Bioresource Technol., 83: 37–46. 2002.

6 Tripathi, M.; Sahu, JN.; Ganesan, P. **Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews; 55; 467 – 481. 2016.

7 Van de Velden M; Baeyens, J, Brems A; Janssens B.; Dewil R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. Renew Energy; 35:232–42. 2010.

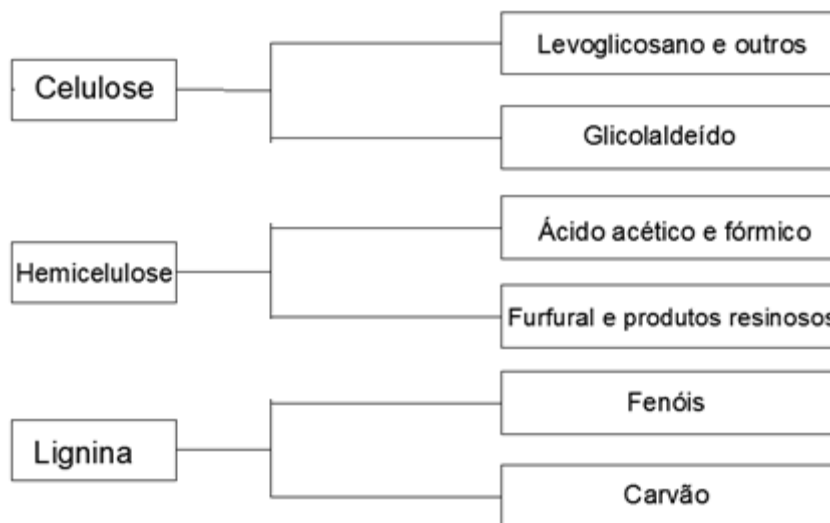


Figura 1 - Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico ^[8].

A biomassa é composta, em relação ao peso, da seguinte maneira, a hemicelulose corresponde entre 15 - 40%, a celulose, entre 25 – 50 %, lignina, entre 10 - 40% e os extrativos que variam 0 - 15% do peso, e também uma pequena fração de material inorgânico ^[9,10]. A proporção destes componentes varia em função da espécie, condições de crescimento e região geográfica da biomassa ^[5].

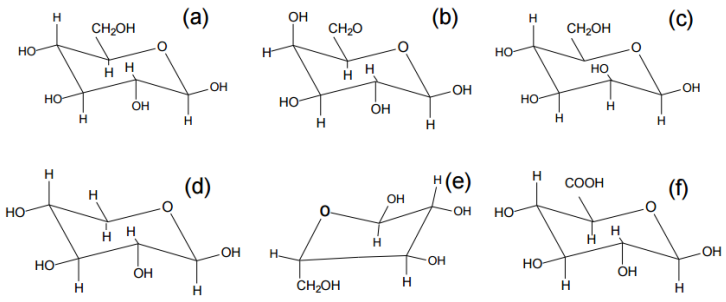
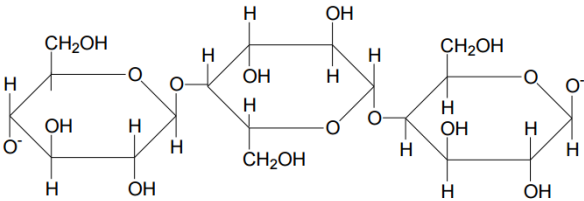
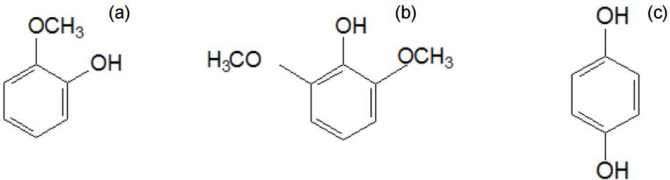
Na Tabela 1 são apresentados os principais componentes da biomassa lignocelulósica junto com uma breve descrição e a estrutura química presentes nos mesmos.

8 Vieira, G. E. G. et al. **Biomassa: uma visão dos processos de pirólise**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.

9 Lee D.; Owens V. N.; Boe A.; Jeranyama P. **Composition of herbaceous biomass feedstock**. Report SGINC1-07. Brookings, SD, United States: South Dakota State University; 2007.

10 Strezov, V. **Properties of biomass fuels**. In: Strezov V.; Evans, T. J. editors. Biomass processing technologies. Boca Raton, FL: CRC Press; p.1–31. 2014.

Tabela 1 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica.

COMPONENTE	DESCRIÇÃO	ESTRUTURA QUÍMICA
Hemicelulose	São polissacarídeos complexos, também presentes nas formações das paredes celulares de células vegetais [11]. Possui alto grau de ramificação entre suas cadeias, é bastante hifrofílica com natureza altamente amorfa [12].	 <p>Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose (b) Galactose (c) Manose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ácido Glucurônico.</p>
Celulose	É um dos principais componentes da parede celular da fibra vegetal, é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, glicose, e por isso classificado como homopolissacarídeo [13].	 <p>Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose</p>
Lignina	É um polímero tridimensional amorfo encontrado nas plantas terrestres, associado à celulose nas paredes celulares formando um complexo lignocelulósico. Tem a função de conferir resistência a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais [13].	 <p>Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona</p>

11 Yaman, S. **Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks.** Energy Conversion and Management, Vol.45, p.651-671, 2004.

12 Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; **Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos.** Química Nova, Vol.32, p.661-671, 2009 .

13 Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. **Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis.** Fuel, Vol.86, p.1781-1788, 2007.

O endocarpo da macaúba quando comparado a outras biomassas apresenta um maior teor de lignina, conforme mostra a Tabela 2. Esses altos valores de lignina e extrativos encontrados para os endocarpos das palmáceas, principalmente o endocarpo da macaúba, chama a atenção como possíveis fatores importantes na produção do carvão ^[14].

Tabela 2 - Caracterização de diferentes biomassas in natura ^[11].

Componente	Madeira de Eucalipto	Endocarpo Babaçu	Endocarpo Macaúba
Lignina (%)	24,60	27,90	36,60
Cinzas (%)	0,23	1,94	0,97
Extrativos (%)	6,40	7,80	10,80
Holocelulose (%)	69,00	64,30	52,60

3.2. CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

As tecnologias utilizadas para conversão termoquímica da biomassa, como por exemplo, combustão, pirólise e gaseificação vêm atraindo o interesse no mundo diante da possibilidade de converter a biomassa de maneira simples e viável em energia, além da geração de subprodutos que podem ter diversas aplicações, como por exemplo o biochar e carvão ativado, que agrega valor econômico e ambiental ao produto final.

Levando em consideração o volume de biomassa gerado no mundo, os processos termoquímicos oferecem uma forma de transformar a biomassa em novos produtos, sendo feita a gestão ambientalmente adequada e agregando valor econômico ao produto final ^[15].

Com relação aos materiais lignocelulósicos existe uma complexidade destes quando submetidos a processos de conversão térmica, pois cada componente pode ser considerado uma mistura de biopolímeros e, em diversos estudos foi relatado que a

14 Silva, J. C; Barrichelo L. E. G; Brito, J. O. **Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a madeira de *Eucalyptus Grandis* para a produção de carvão vegetal.** IPEF, n.34, p.31-34, dez.1986.

15 Kim, K. H.; Kim, J. Y; Cho, T.S., Choi, J.W. **Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*).** Bioresource Technology 118. 158–162, 2012.

decomposição térmica destes componentes da biomassa possui taxas de temperatura de decomposição diferentes ^[16,17,18].

O processo de decomposição térmica dos componentes pode ser descrito pelas seguintes etapas:

a) Desidratação- uma etapa endotérmica que geralmente ocorre de 50 a 150°C, onde moléculas livres de água e de orgânicos voláteis são perdidos na massa;

b) Degradação da hemicelulose- uma fase exotérmica que se inicia em torno de 150°C e tem o pico de perda de massa em torno de 275°C gerando predominantemente produtos voláteis tais como óxidos de carbono, tendo uma baixa estabilidade química e térmica tornando-a menos resistente que a a celulose devido à falta de cristalinidade e menor grau de polimerização ^[19];

c) Degradação da celulose- uma etapa endotérmica que ocorre entre 280 a 500°C atingindo seu pico em torno de 350°C;

d) Degradação da lignina- que é o componente mais estável e se decompõe de forma lenta ^[20], num processo exotérmico presente entre 200 a 500°C e liberação máxima de energia em torno de 365°C. A lignina é o último componente a se degradar na biomassa e tem um papel relevante na estrutura final dos biochars. Assim, por exemplo, biomassa lenhosa gera biochars resistentes, ásperos e com maiores teores de carbono (acima de 80%) do que as espécies herbáceas ^[21, 22,23].

16 Seye, O.; Cortez, L. A. B.; Gómez, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. An. 3. Enc. Energ. Meio Rural, 2003.

17 Font, R.; Williams, P. T. **Pyrolysis of biomass with constant heating rate: influence of the operating conditions**. Thermochimica Acta nº250 p.109-123, 1995.

18 Akita, K. Report of Fire Research Institute of Japan, v.9, nº 1-2, p.1-44, 51-54, 77-83, 196. Citado por Güell, J., Guzman, J. A. **Geral heat and mass transfer analysis of wood carbonization**. Latin american Applied Research, v.23, p.221-230, 1993.

19 Sjöström, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**, 2nd edition, Academic Press, San Diego, CA, USA, 293 p. 1993.

20 Kan, T.; Strezov, V.; Evans T.J. **Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57. 1126–1140, 2016.

21 Bridgwater, A.V. **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**. Blackwell Science Oxford, 2001.

22 Taccini, M.M. **Study of the methodologies of the United Nations Framework Council on Climate**, MSc Dissertação, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brazil, pp 87, 2010.

23 Maia, C. M. B. F. **Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa**. IX Encontro Brasileiro de Substancias Húmicas. 2011.

3.2.1. Pirólise

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou mesmo num ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensiva do material orgânico [24].

Este processo quando comparado com outros tipos de conversão termoquímica, se destaca por gerar diferentes tipos de produtos (líquidos, sólidos e gasosos), com valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis ou entre outros usos [24].

O processo de pirólise produz combustíveis líquidos com alto rendimento, ainda existem alguns desafios que precisam ser enfrentados no uso desses produtos. O óleo resultante da pirólise de biomassa, usualmente denominado de bio-óleo, além de ser um combustível líquido renovável, sendo essa a principal vantagem sobre derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de várias substâncias químicas [25].

Diante da complexidade da composição da biomassa lignocelulósica, onde a proporção de seus componentes varia, o processo de pirólise deve ser adequado matematicamente para obtenção de um produto de boa qualidade, o que pode encarecer o processo de produção [26]. Além da complexidade da composição da biomassa, outra dificuldade que a pirólise apresenta é a viabilidade econômica, sendo este o fator chave no desenvolvimento de processos de pirólise comercial.

3.2.2. Combustão

A combustão é um processo termoquímico que envolve várias reações radicalares onde o carbono e o hidrogênio, presentes no combustível, reagem com o

24 Pedroza, M. M. **Características químicas e pirólise de borra de petróleo: uma revisão.** EDUCTE: Revista Científica do Instituto Federal de Alagoas, Maceió, v. 1, n. 2, jan./jul. 2011.

25 Guedes, C. L. B. et al. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

26 Mettler, M. S., Vlachos, D. G., & Dauenhauer, P. J. **Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels.** Energy and Environmental Science, 5(7), 7797–7809. 2012.

oxigênio formando CO₂ e água e ocorre a liberação de energia. A combustão da biomassa é uma tecnologia comercial bem estabelecida sendo aplicada nos países mais industrializados e em desenvolvimento e tem sido empregada como alternativa para solucionar problemas com a geração de resíduos ^[27].

Em processos térmicos conduzidos em atmosfera oxidante foi observado que os componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), degradam a temperatura menores quando comparadas as de atmosfera inerte, porém a lignina não sofre alterações ^[28].

Este comportamento está relacionado às reações exotérmicas presentes na degradação térmica oxidativa dos componentes da biomassa, levando em consideração que o calor liberado promove o aumento da temperatura da amostra e, portanto, uma decomposição mais rápida. A interação dos produtos volatilizados com o sólido restante gera reações de oxidação, o que contribui para o aumento da velocidade, diminuindo a faixa de temperatura da reação ^[29].

3.2.3. Gaseificação

Gaseificação é um processo termoquímico em que os conteúdos da biomassa são convertidos em combustível gasoso, na presença de meio gasoso como oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água ou uma mistura de gases a uma temperatura elevada compreendida entre 700 e 900 °C.

Neste processo, a energia química intrínseca de carbono presente na biomassa é convertida em gases combustíveis que podem ser utilizados de maneira mais fácil e eficiente do que o presente na biomassa bruta.

O gás produzido é geralmente referido como biogás ou gás de síntese, este consiste em uma mistura de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂), e o resíduo gerado após este processo definido como char, que é um

27 Koppejan, J, van Loo, S. **Biomass Combustion: an Overview**. In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. Thermal biomass conversion. CPL Press, 2009.

28 Orfão, J. J. M.; Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. **Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model**. Fuel, 78(3), 349–358. 1999.

29 Amutio, M.; Lopez, G.; Aguado, R., Bilbao, J.; & Olazar, M. **Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties**. Energy & Fuels, 26, 1353- 1362. 2012.

material sólido formado por carvão, cinzas, alcatrão e alguns casos óleos ^[5]. A tecnologia de gaseificação com ar é a mais simples e, frequentemente, a mais utilizada devido ao alto custo dos outros agentes de gaseificação e problemas de segurança das instalações.

3.3. MATERIAIS CARBONÁCEOS

Materiais carbonáceos são aqueles ricos em carbono (C), como por exemplo, os produtos obtidos através da conversão térmica, como o carvão, que possui em sua estrutura o grafite, que é uma das formas mais estáveis do carbono.

Na literatura há diversos nomes (termos) adotados para o material orgânico que passou por um processo de carbonização ou gaseificação e posteriormente, usado para fins agrícolas e industriais, como por exemplo, carvão amorfo, carvão vegetal, carvão ativado, carbono preto, biochar^[21].

A Tabela 3 apresenta algumas definições de material carbonáceo, dependendo da sua composição e organização de sua rede cristalina de carbono ^[30].

Tabela 3 - Classificação comum de materiais orgânicos carbonizados ^[30].

Nomeclatura	Definição
Carbono amorfo	Material de carbono sem ordem cristalina de longo alcance. Existe uma ordem de curto alcance, mas com desvios das distâncias interatômicas e / ou dos ângulos de interligação em relação à rede de grafite, bem como à rede de diamantes.
Char (biochar)	Produto de decomposição sólida de um material orgânico natural ou sintético.
Carvão	Um "char" obtido a partir da pirólise da madeira e alguns materiais orgânicos naturais relacionados.
Carvão ativado	Um material de carbono poroso.
Camada de grafeno	Uma única camada de carbono da estrutura de grafite, descrevendo sua natureza por analogia com um hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito.
Grafite	Forma alotrópica do carbono do elemento consistindo de camadas de átomos de carbono dispostos hexagonalmente em um sistema de anéis condensado planar ("camadas de grafeno"). As camadas são empilhadas paralelamente umas às outras em uma ordem cristalina tridimensional de longo alcance.

30 Fitzer, E., Kochling, K.-H., Boehm, H. P. and Marsh, H. **Recommended terminology for the description of carbon as a solid.** *Pure and Applied Chemistry*, vol 67, pp 473–506. 1995.

3.3.1. Biochar

De acordo com Lehmann e Joseph ^[31] os termos “char” e “biochar” são destinados ao mesmo produto, ambos ricos em carbono, obtidos através de biomassa vegetal ou animal, e submetidos a temperaturas entre 300 a 1000 °C em um recipiente fechado com pouco ou nenhum ar disponível.

O termo “biochar” tem sido utilizado quando este produto carbonáceo é aplicado no solo, como um condicionante, onde é estudado o seu alto potencial de corrigir o solo em grande escala, com a função de melhorar a fertilidade do solo, a produção agrícola, bem como reter nutrientes e para servir como um estoque de carbono recalcitrante ^[32,33]. Já o termo “*char*” é frequentemente usado de forma intercambiável com o carvão vegetal, mas às vezes é aplicado para se referir a um material que é carbonizado em menores temperaturas quando comparadas a de produção do carvão ^[34].

Alguns estudos testam o “biochar” quanto a sua aplicação como adsorvente no tratamento de água para remoção de substâncias poluentes ^[35], fazendo com que este termo deixe de ser utilizado apenas como condicionante de solo e passe a ter inúmeras aplicações. Nos últimos anos este produto vem ganhando destaque no cenário mundial, e de acordo com a instituição Iniciativa Internacional do Biochar (IBI) a qual fornece uma plataforma de informações sobre o desenvolvimento do biochar, é estimado que no ano de 2050 cerca de 80% dos resíduos agroindustriais possam ser convertidos em biochar e energia ^[36].

O biochar apresenta diferenças em suas propriedades químicas e físicas em relação ao carvão ativado (CA), sendo o biochar um produto que não é carbonizado

31 Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for Environmental Management**. Science and Technology. London. Sterling,VA, 2009.

32 Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. **Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review**. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. Vol 11, p 403 – 427. 2006.

33 Bruun, E. W.; Ambus, P.; Egsgaard, H.; Hauggaard-Nielsen, H. **Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics**. Soil Biology & Biochemistry 46. p. 73-79. 2012.

34 Schmidt, M.W. I. and Noack, A.G. **Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges**, Global Biogeochemical Cycles, vol 14, p.777–794. 2000.

35 Souza, C. C. et al. **Adsorção de metais em biocarvão utilizando radiotraçadores para fins de remediação**. XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Búzios – RJ. 2017.

36 Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W., Hubicki, Z.. **Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal**. Chem. Eng. J. 197, 295–305. 2012.

totalmente, porque a sua produção é frequentemente realizada a temperaturas mais baixas se comparadas ao processo de produção do CA.

3.3.2. Efeitos da temperatura sob as propriedades do biochar

A temperatura surte efeito sobre as propriedades físicas e químicas ao longo da decomposição térmica, as quais podem ser avaliadas por meio de métodos analíticos como análise termogravimétrica, área superficial, volume de poros, microscopia eletrônica de varredura, entre outras [3]. À medida que a temperatura ultrapassa os 300 °C, a biomassa elimina os compostos voláteis presentes na matéria que consiste em gases, óleos e alcatrão, apresentando resíduos na forma de biochar e este não passa por um processo de ativação [37,38].

As características do biochar não dependem somente da biomassa utilizada e condições de produção, mas também do manuseio antes e depois da carbonização, o que pode levar a fraturas e rachaduras do material [39].

A temperatura de tratamento quando aumentada surte efeito positivo sobre parâmetros como área superficial BET (Braunauer, Emmet e Teller) e volume de poros, aumentando significativamente estes parâmetros. Este comportamento pode ser explicado, devido ao alto teor de lignina presente em biomassas lignocelulósicas. Em temperaturas mais baixas, como por exemplo 250 °C, a decomposição da lignina não sendo completa pode ocasionar a obstrução dos poros [21]. Ao longo do processo de conversão termoquímica as estruturas aromáticas vão gradualmente se ordenando e com o aumento da temperatura há o aumento da área superficial específica do material, devido a perda de extrativos e alcatrão em seus espaços porosos.

37 Oleszczuk, P. et al. **Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge.** *Bioresource Technology*, Essex, v. 111, p. 84-91, 2012.

38 Zheng, W. et al. **Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides.** *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 121-6, 2010.

39 Downie, A.; Crosky, A.; Munroe, P. **Physical Properties of Biochar.** In: Lehmann, J.; Joseph, S (ed.). *Biochar for environmental management: Science and Technology*. 1. Londres: Earthscan, 2009. 416p.

Diversos autores trabalharam com biomassas diferentes como resíduos de MDF, Madeira, Palha de Trigo, entre outras, na Tabela 4, observa-se os resultados dos biochars obtidos, dentre eles o endocarpo da macaúba, em relação a área superficial e volume dos poros.

Tabela 4 – Área superficial e volume dos poros produzidos a partir de diferentes biomassas.

Biomassa - Temperatura de produção (*)	Área superficial (m²/g)	Volume dos poros (cm³/g)
Nego fumo – 700 °C ^[40]	229	0,142
Castanha do Pará – 600 °C ^[41]	306	0,16
Resíduos de MDF – 450 °C ^[41]	262	0,14
Endocarpo da Macaúba – 400 °C ^[3]	0,457	0,175

(*) *Produtos obtidos em atmosfera inerte- fluxo de N₂.*

Outro parâmetro que pode sofrer alterações com a variação de temperatura de tratamento é a morfologia do produto obtido.

As características físicas, químicas e estruturais do produto obtido (biochar) são significativamente influenciadas pela temperatura de tratamento, ocasionando alterações em alguns parâmetros, como o rendimento, o qual diminuiu conforme a temperatura aumenta. Outra característica observada com o aumento da temperatura foi a remoção de oxigênio e hidrogênio, o que indica a formação de substâncias orgânicas aromáticas^[13].

Com o tratamento térmico do endocarpo da macaúba, observou-se que a estrutura inicial da biomassa permaneceu inalterada até temperatura aproximada de 200°C. Porém, conforme aumento da temperatura, a análise por MEV mostrou que a estrutura das paredes sofre alterações, como o aumento do número de poros, o que influencia diretamente os valores de área superficial^[3].

Com relação à decomposição térmica dos componentes da biomassa, em estudo realizado com o endocarpo da macaúba observou-se que, conforme o aumento da

40 Ferrari, M. et al. **Produção e caracterização de biochar de Pinus elliotti como carga de reforço em compostos elastoméricos.** 57º Congresso Brasileiro de Química. Gramado – RS. 2017.

41 Ferreira, A. B.; Foletto, E. L., Jahn, S. L., Collazzo, G. C. **Produção de biochar a partir de pirólise de biomassas e sua aplicação como adsorvente.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais. Natal – RN. 2016.

temperatura de carbonização, os teores de lignina e carbono fixo aumentam, indicando que o produto obtido adquiriu características de material microporoso, aumentando sua área superficial específica e diminuindo os valores de higroscopicidade.

Com relação ao teor de oxigênio, em temperaturas superiores a 300 °C observou-se que houve a redução deste parâmetro, o que indica a decomposição da hemicelulose e celulose. Nas análises elementares realizadas o teor de oxigênio permaneceu inalterado até temperaturas de 300 °C [3,21].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparo da biomassa (endocarpo da macaúba)

O endocarpo dos frutos maduros da macaúba (*Acrocomia aculeata*) foi obtido em nosso grupo de pesquisa, pela seguinte sequência de processamento: os frutos da macaúba foram coletados na região do Panambi, distrito da cidade de Dourados-MS e dispostos em sacos para o transporte até a Universidade. Em seguida, os frutos foram lavados e secos a temperatura ambiente. Posteriormente foi realizada a retirada da casca, polpa e amêndoa e o endocarpo da macaúba (EM) foi separado e armazenado em freezer para futuros tratamentos.

O endocarpo usado para a realização desse estudo passou por um processo de limpeza- remoção de sobras de resíduos da polpa e óleo, que consistiu em:

1. Inicialmente o material foi imerso em Hexano (Labsynth®) por um período de 7 dias, Figura 2- a;

2. Posteriormente o material passou por sistema de refluxo com Hexano, por um período de 2 h.

3. Após resfriamento o material foi filtrado e seco em estufa a 100 °C por 4h, Figura 2 (b e c). O óleo resultante (basicamente óleo da polpa da macaúba) foi guardado em geladeira para outros estudos.

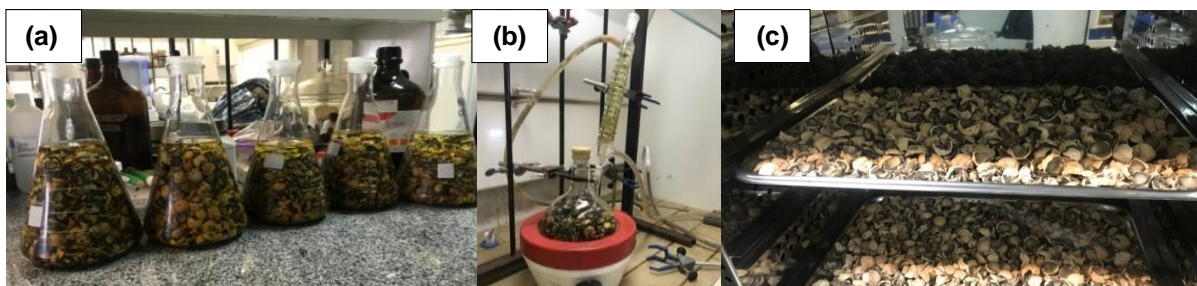


Figura 2. Preparo da biomassa (endocarpo da macaúba): a) imersão em solvente; b) refluxo em hexano; c) secagem.

4.2. Carbonização

O endocarpo da macaúba *in natura* foi colocado em cápsula de porcelana (Figura 3), em seguida, introduzido em um forno mufla (modelo Q318S24, marca QUIMIS) sendo submetidos ao tratamento térmico em quatro temperaturas: 200°C, 300°C, 400°C e 500°C, com taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹. O tempo de residência foi de 2 h para cada temperatura.



Figura 3. Biomassa (endocarpo da macaúba) (a) antes da carbonização e (b) após a carbonização.

Após o resfriamento do forno mufla os materiais passaram por um processo de moagem manual e limpeza.

A moagem foi feita manualmente e passados em peneiras de malhas 80, 100 e 150 Mesh.

A limpeza da fração 150 Mesh feita com a adição de água destilada e agitação à quente, objetivando a retirada dos minerais, bem como a desobstrução dos poros.

Estes materiais foram, então, secos em estufa à 100 °C por 4 h. Os produtos obtidos foram nomeados de acordo com as temperaturas de carbonização adotadas, sendo B-200 para 200 °C, B-300 para 300 °C e B-400 para 400 °C. O produto obtido na temperatura de 500°C consistiu em cinzas, representando menos de 2% da biomassa carbonizada, logo não foi submetido as análises.

4.3. Caracterização do endocarpo da macaúba *in natura* e produtos obtidos

As análises TG/DTG, MEV, DRX foram realizadas no Laboratório de Catálise (LaBcat) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e a espectroscopia FT-IR foi realizada no Laboratório de Óptica da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD)

4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O endocarpo da macaúba *in natura* foi submetido à análise termogravimétrica (TG-DTG) em um equipamento (Shimadzu® DTG-60H) com precisão de medição de temperatura de ± 2 °C, e sensibilidade da microbalança de 0,001 mg. A mesma programação foi utilizada para determinar o teor de carbono fixo (atmosfera inerte N₂) e cinzas (atmosfera oxidante ar sintético) dos produtos obtidos.

Na maioria das vezes os picos de decomposição estão sobrepostos e para uma melhor visualização das etapas de decomposição dos componentes da biomassa nas análises termogravimétricas em atmosfera inerte N₂ foi realizada a deconvolução da curva DTG de modo a obter um coeficiente R² mais próximo de 1.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento SEM (Hitachi S3400N® Microscópio Eletrônico de Varredura), com voltagem de aceleração de 10.0 kV e distância de foco entre 10 mm. A faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 5.000x. Antes de proceder as análises as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de metalização com ouro, a fim de se obter uma boa condutividade elétrica superficial.

4.3.3. Caracterização Textural

As propriedades texturais foram obtidas num equipamento Micromeritics® ASAP 2020, por adsorção de nitrogênio (N_2), na faixa de pressão de $10^{-6} < P/P_0 < 0,99$. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas por 10 h entre 150-300 °C em 4,0 μ mHg de vácuo. A área superficial BET foi obtida pelo método multiponto, na faixa de $0,05 < P/P_0 < 0,2$ e a área superficial de microporos foram calculadas utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A organização da estrutura porosa foi avaliada utilizando o expoente da equação Dubinin-Astakhov (n), que indica o grau de heterogeneidade de um sistema microporoso, de modo que quanto menor a faixa de tamanho de microporos, mais homogênea é a distribuição, para adsorventes carbonáceos, $n < 2$ é atribuído a distribuições de microporos heterogêneos. A distribuição dos tamanhos dos poros (PSD) foi calculada com base na teoria da densidade funcional não-local (NLDFT), para poros em forma de fenda.

4.3.4. Difração de Raios X (DRX)

A natureza gráfica das amostras foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro da Shimadzu, XRD 6000, operando com uma radiação monocromática ($CuK\alpha$ ($\lambda=1,5418$ Å)), a uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, com uma radiação monocromática, O ângulo de difração variou na faixa de $2\theta=5-80$, com intervalos de $0,5^\circ\text{min}^{-1}$ e 2,4s integração. Foram utilizadas as seguintes fendas: na divergência, fenda = 1,0 (deg), na dispersão, fenda= 1,0 (deg) e na recepção fenda= 0,3 (mm).

4.3.5. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

As amostras foram obtidas em pastilhas de bromato de potássio (KBr). Os dados foram feitos na região de 400 – 4000 cm^{-1} com um Espectrômetro JASCO modelo 4000. Antes das análises as amostras foram colocadas em estufa durante 1h a 110 °C para retirada da umidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2)

As características de degradação térmica dos materiais lignocelulósicos são profundamente influenciadas pela sua composição química (hemicelulose, celulose, e lignina) e as curvas TG/DTG fornecem uma compreensão semi-quantitativa dos processos de degradação térmica que ocorrem durante a conversão termoquímica. A curva TG mostra a perda de massa das amostras em função da temperatura e a curva DTG corresponde a primeira derivada da curva TG, onde as perdas de massa são substituídas por picos os quais delimitam áreas referentes às alterações (decomposição) sofridas pela amostra.

5.2. Endocarpo da macaúba *in natura*

A Figura 4 mostra os resultados das análises termogravimétricas em atmosfera inerte N_2 realizada no endocarpo da macaúba *in natura*, com valores corrigidos de massa em porcentagem e base seca.

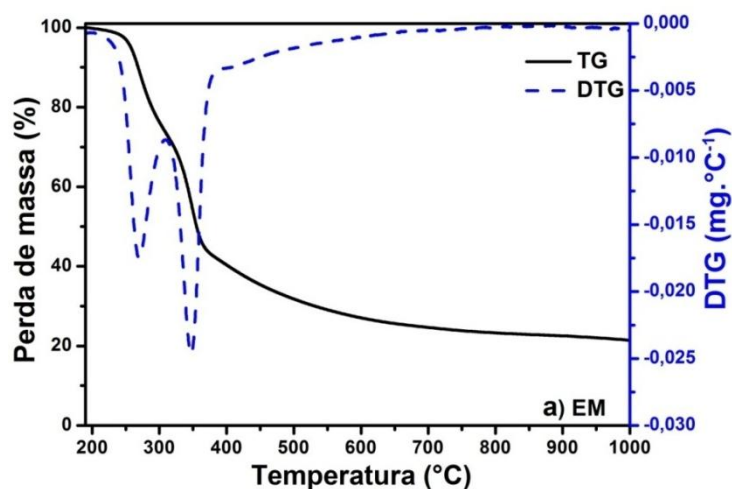


Figura 4. Curvas TG-DTG do endocarpo da macaúba in natura. Valores de massa em base seca. Condições: massa =10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica N₂ = 100mL.min⁻¹.

De acordo com curva DTG, observa-se a formação de 2 picos entre 200 e 400 °C, referentes à decomposição térmica da biomassa. A curva TG mostra perda de massa de 68,89%. O primeiro pico da curva DTG ocorre entre 220 e 310 °C, com perda de massa de 28,12 % com temperatura de degradação máxima de 267 °C referente à decomposição da hemicelulose. No segundo pico ocorre a segunda perda de massa igual a 29,61%, entre 310 e 384 °C, com temperatura máxima de degradação de 350 °C, referente a decomposição da celulose.

Observa-se na curva TG, entre 384 e 610 °C, a formação de um pico alargado (“ombro”) pouco acentuado, correspondente a perda de massa igual a 11,05%, referente a degradação da lignina, que ocorre de maneira mais lenta e em uma ampla faixa de temperatura, podendo resultar na ausência de um pico de degradação bem definido ^[42,13]. Este comportamento, com a formação de duplo pico, é característico de biomassas lignocelulósicas com altos teores de lignina, consistentes com o relatado para os resíduos de *Conocarpus erectus* ^[43], endocarpo da macaúba ^[3].

42 Pereira, B.L.C. et al. **Study of thermal degradation of Eucalyptus wood by thermogravimetry and calorimetry.** Revista Árvore, Viçosa-MG, v.37, n.3, p.567-576, 2013.

43 Al-Wabel, I. M., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M., Usman, A.R.A. **Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes.** Bioresource Technology 131, 374–379, 2013.

A partir de 610 °C observa-se uma estabilidade na curva TG o que indica que grande parte da matéria orgânica foi decomposta resultando na formação de 24,52% de resíduo (carbono fixo + inorgânicos).

Alguns componentes da biomassa como hemicelulose e lignina não são possíveis de serem observados facilmente por meio das curvas TG/DTG, pois muitas vezes estão sobrepostos, desse modo sendo apenas analisados ombros/picos que são resultados das sobreposições destas curvas. Desta forma a Figura 5 mostra as curvas derivadas da DTG deconvoluídas, obtendo um coeficiente de correlação $R^2=0,9996$.

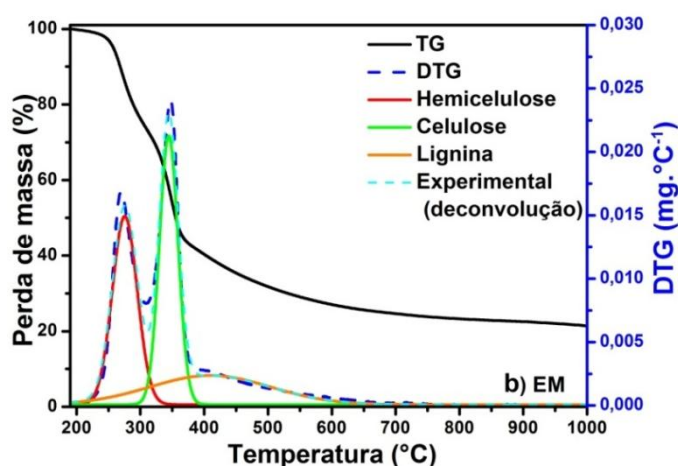


Figura 5. Curva TG-DTG deconvoluída do endocarpo da macaúba in natura. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica N₂ = 100 mL min⁻¹.

A decomposição da hemicelulose ocorreu entre 221 e 334 °C, com temperatura máxima de degradação de 278 °C. Diferente da celulose a hemicelulose é uma macromolécula formada por várias unidades básicas de açúcares além da glicose, como por exemplo a xilose, fazendo com que ela não seja considerada um polímero, tornando-a uma estrutura amorfa e com menor resistência^[44].

A degradação da celulose ocorreu entre 295 e 390 °C, com temperatura máxima de degradação de 340 °C. Assim como observado em outros trabalhos a perda de massa da celulose ocorre após a degradação térmica da hemicelulose, diante da maior quantidade de energia necessária para despolimerização da cadeia de celulose e a quebra de seus monômeros^[29].

44 Pasangulapati, V. et al. **Effects of cellulose, hemicelluloses and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass.** Bioresource Technology, Essex, v. 114, p. 663-669, 2012.

Ao analisar a Figura 5 percebe-se que a decomposição de alguns componentes da biomassa (hemicelulose e lignina) inicia simultaneamente, porém a lignina se decompõe numa faixa maior de temperatura (entre 221 e 610 °C), com temperatura máxima de degradação de 413 °C, sendo o componente mais difícil de decompor, devido a sua estrutura complexa e a presença de vários grupos aromáticos, sendo mais estável termicamente que a hemicelulose e celulose, é o componente quem faz a “proteção” da parede celular da biomassa [45].

5.2.1. Material carbonizado - Biochars

A Figura 6 mostra a degradação dos componentes da biomassa conforme as temperatura de carbonização, sendo 200 °C (B-200), 300 °C (B-300) e 400 °C (B-400).

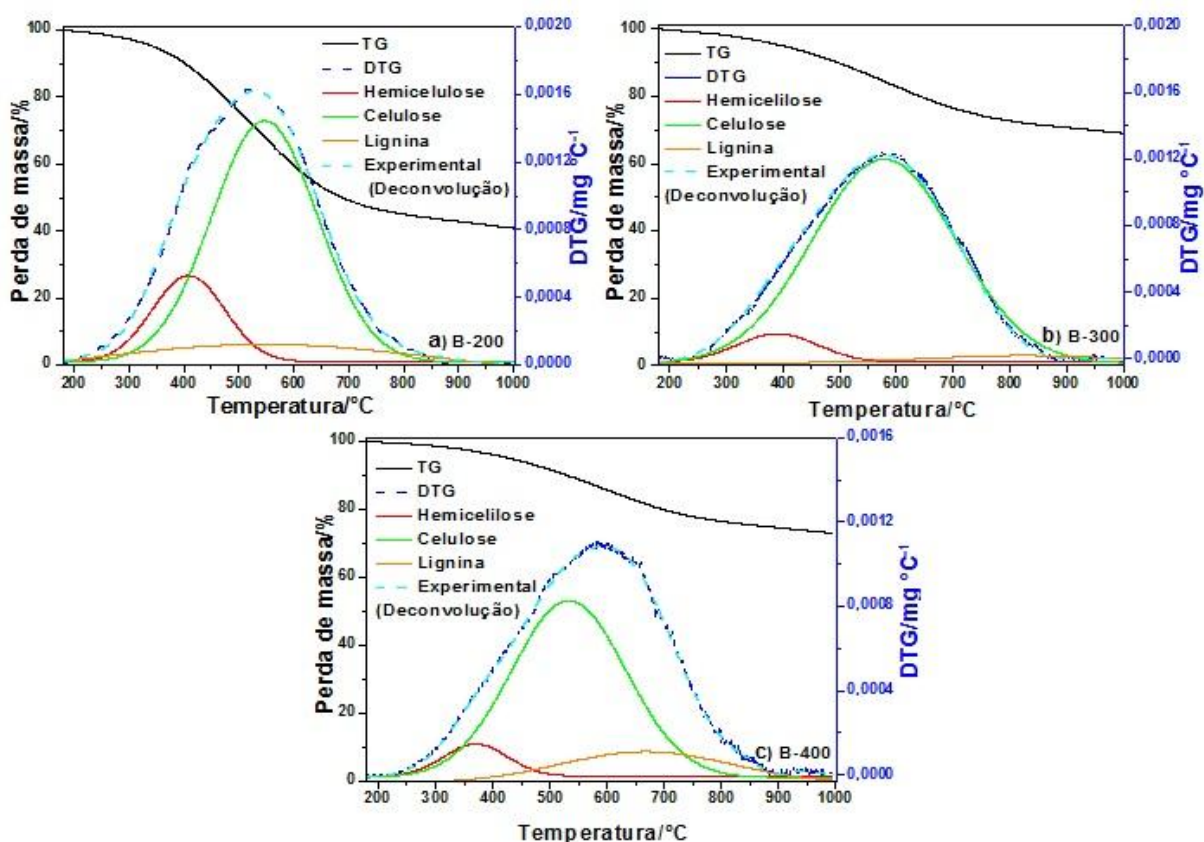


Figura 6. Curvas TG-DTG deconvoluídas biochars obtidos a diferentes temperaturas de carbonização do

45 Schneider, J. K. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

endocarpo da macaúba: a) 200 °C (B-200), b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400). Valores de massa em base seca. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica N₂ = 100 mL min⁻¹.

Assim como observado na DTG do endocarpo da macaúba sem prévio tratamento térmico (Figura 5), a degradação térmica de alguns componentes da biomassa (hemicelulose e lignina) nos produtos obtidos acontece de forma simultânea e observa-se que em todas as temperaturas de tratamento o primeiro componente a se decompor é a hemicelulose, ocorrendo em baixas temperaturas (200-280 °C), devido a sua baixa estabilidade térmica [32].

Na amostra obtida a 200 °C (B-200), Figura 6-a, observa-se o início da degradação da hemicelulose a partir de 250 °C até 552 °C, com temperatura máxima de degradação de 409 °C. A degradação da celulose ocorre entre 250 °C e 830 °C, com temperatura máxima de degradação de 547 °C, sendo a lignina decomposta na faixa de temperatura mais longa, 230 °C a 870 °C, com temperatura máxima de degradação de 580 °C. A primeira decomposição da biomassa ocorre normalmente entre 200-400 °C, sendo essa responsável pela maior degradação da biomassa, ou seja, maior perda de massa [15].

Para a amostra obtida a 300 °C (B-300), Figura 6-b, a decomposição da hemicelulose ocorre entre 240 e 530 °C, com temperatura máxima de degradação de 387 °C, seguida da decomposição da celulose ocorrendo entre 250 e 890 °C, com temperatura máxima de degradação de 580 °C e a lignina com início em 240 °C e temperatura final de 900 °C, com temperatura máxima de degradação de 800 °C.

Na amostra obtida a 400°C (B-400), Figura 6-c, a decomposição da hemicelulose ocorre entre 220 e 450 °C, com temperatura máxima de degradação de 370 °C, a decomposição da celulose ocorre entre 220 e 750°C, com temperatura máxima de degradação de 534 °C e a decomposição da lignina ocorre entre 400 e 900 °C, com temperatura máxima de degradação de 670 °C.

Em função da variação da temperatura de carbonização para obtenção dos produtos, observa-se que, em maior temperatura de carbonização, a intensidade dos picos diminui, indicando menor perda de massa. Observa-se também, que em maiores temperaturas de carbonização, a decomposição dos componentes da biomassa ocorre em temperaturas menores, relativamente, conforme se observa nos dados apresentados na Figura 6.

A variação da temperatura de carbonização influenciou diretamente na estabilidade térmica do produto obtido em cada tratamento, observa-se que no tratamento a 400 °C (B-400) a perda de massa foi menor, obtendo assim um maior teor de carbono quando comparados aos outros tratamentos, o que indica que o produto consistiu uma forma mais estável de carbono.

5.3. Análise Termogravimétrica em atmosfera oxidante (O₂)

As curvas TG/DTG do endocarpo da macaúba (EM) em atmosfera oxidante (O₂) estão representadas na Figura 7.

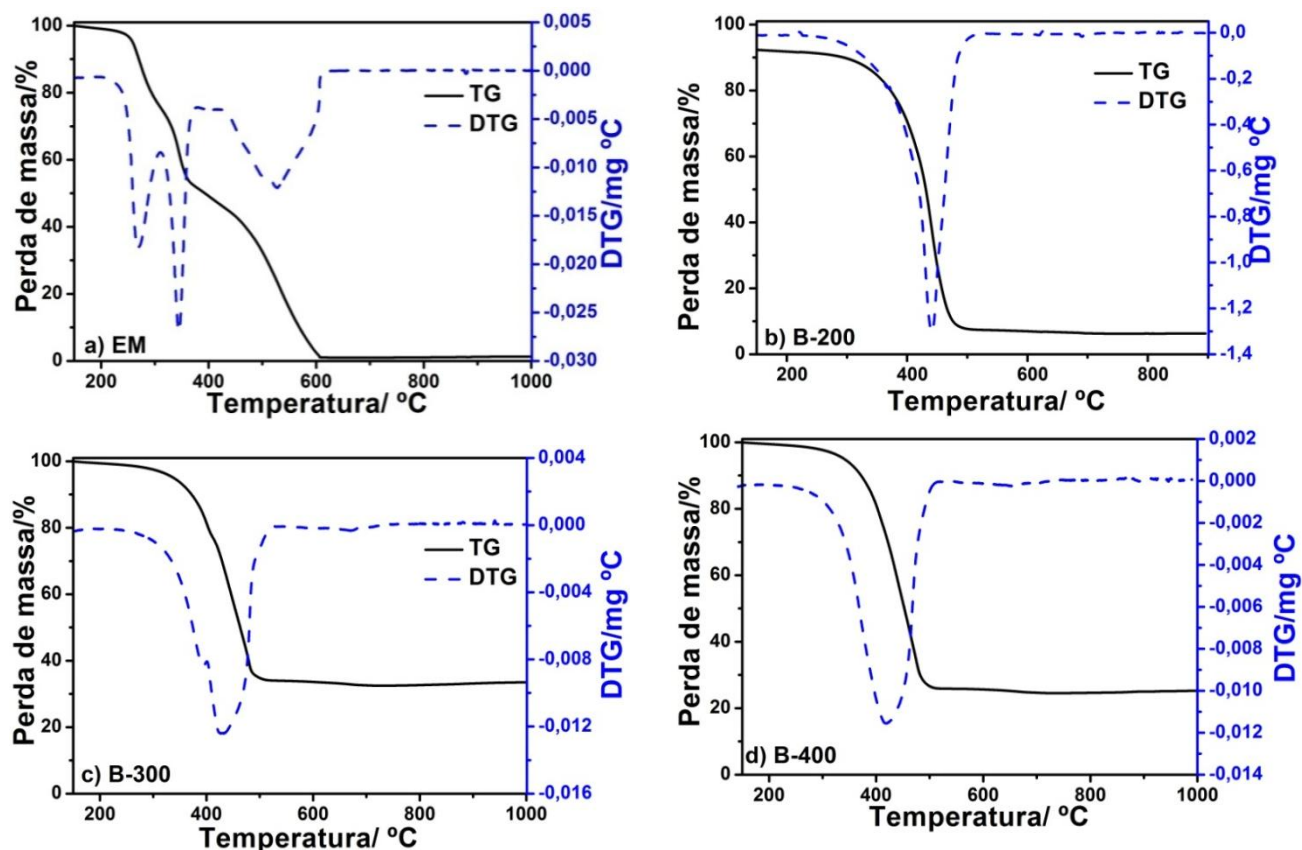


Figura 7. Curvas TG-DTG obtidas em atmosfera oxidante referente ao endocarpo da macaúba in natura (a) e nas temperaturas: b) 200 °C (B-200); c) 300 °C (B-300) e 400 °C (B-400). Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹, vazão volumétrica (50% N₂+ 50% ar sintético) = 100 mL min⁻¹.

Com relação as curvas TG/DTG em atmosfera oxidante do endocarpo da macaúba (EM) observa-se a formação de 3 ombros (Figura 7), ocorrendo a primeira perda de massa de aproximadamente 25%, entre 230 e 315 °C, seguida de uma perda de 21,98%, entre 315 e 375 °C. Entre 375 e 615 °C ocorre a última perda de massa de 51,14%, indicando a degradação do material carbonáceo e/ou matéria orgânica. Após essa última perda de massa nota-se que a curva TG torna-se quase linear, indicando a estabilidade térmica da material. Esse comportamento pode indicar que a degradação da biomassa foi completa e a formação de cinzas de 1% é um valor aceitável para biomassa em atmosfera oxidante.

Para as amostras obtidas para os tratamentos de 200 °C, 300 °C e 400 °C (B-200, B-300 e B-400), Figura 7 (a-c), observou-se uma perda de massa de 92,55 % (287-520 °C) para amostra B-200, 65,97% (300-523 °C) para amostra B-300 e 74,12% (300-530 °C) para amostra B-400, o que indica a oxidação do biochar e formação de cinzas com teor de 6,78%, 32,52 % e 24,75%, conforme mostra a Tabela 3.

Em relação ao teor de cinzas, observa-se o aumento de cinzas do EM para a amostra B-300 (de 1,04 % para 32,52%). O aumento pode ser resultado da concentração progressiva de minerais e volatilização destrutiva das matérias lignocelulósicas ^[38]. Observa-se que na amostra B-400, em relação a amostra B-300 houve uma diminuição neste teor, o que pode ser devido ao processo de lavagem do produto obtido ter sido mais eficiente e removendo maior quantidade dos minerais formados durante a carbonização do produto.

Conforme a temperatura de carbonização aumenta observa-se a formação de apenas um pico bem definido para degradação dos componentes da biomassa, que é indicativo do aumento da estabilidade térmica dos produtos após tratamento térmico quando comparados com a biomassa in natura (endocarpo da macaúba), assim como uma menor de perda de massa com o aumento da temperatura de tratamento.

Nota-se que houve um aumento no teor de carbono fixo (Tabela 5) de aproximadamente 70% da biomassa para o B-400, a proporção de carbono fixo na matéria-prima é diretamente proporcional à temperatura de pirólise ^[37]. O aumento do teor de carbono fixo em relação à temperatura ocorre devido a perda de água ligada higroscopicamente e dos produtos condensáveis, também há o desprendimento de

outros compostos não condensáveis quando submetidos à altas temperaturas, como o monóxido e o dióxido de carbono ^[46,47].

Tabela 5 – Teor de carbono fixo e cinzas dos biochars, obtidos pela análise TG/DTG

Amostra	^a C (%)	^b Cinza (%)
B-200	40,62	6,78
B-300	70,95	32,52
B-400	74,20	24,75

^a Teor de carbono fixo (% base seca), obtido por análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio.

^b Teor de cinzas (% base seca), obtido por análise termogravimétrica em atmosfera de ar.

Os produtos obtidos nas temperaturas 300 e 400 °C (B-300 e B-400) apresentaram características semelhantes aos relatados na literatura ^[3]. Esse tipo de material foi destinado para produção de biocombustíveis, carvão ativado, bem como condicionador do solo e material adsorvente.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As mudanças morfológicas dos produtos carbonáceos obtidos em consequência da variação de temperatura de carbonização (200-400 °C) são exibidas na Figura 8.

46 Tsaia, WT, Liu, SC, Chen, RH, Chang, YM, Yi-Lin Tsai, IL. **Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment.** Chemosphere, 89, 198-203, 2012.

47 Pinheiro, P. C. C.; Sèye, O. **Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*.** Cerne, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59-64, jan./mar. 2013.

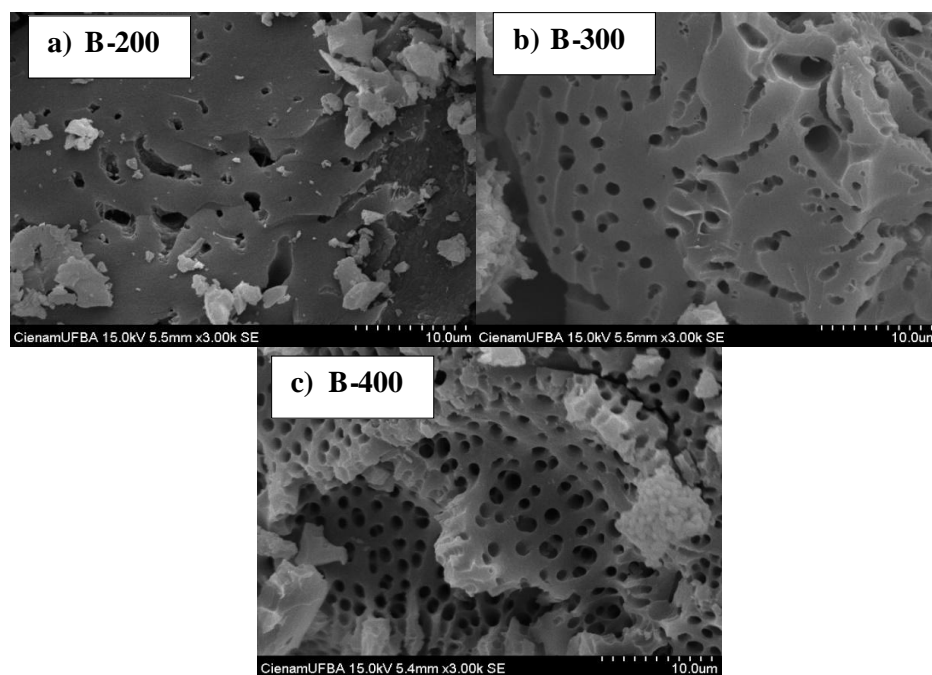


Figura 8. Micrografias dos materiais carbonáceos obtidos nas temperaturas: a) 200 °C (B-200), b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400).

Para a amostra tratada a 200 °C (B-200), Figura 8-a, observou-se um material rígido com a formação de poucas fendas/poros, paredes irregulares. Este desenvolvimento na superfície pode ocorrer devido à decomposição da matéria orgânica no processo de carbonização.

Na amostra tratada a 300 °C (B-300), Figura 8-b, observou-se uma mudança na superfície do material, como a formação de maior quantidade de poros e quando comparados com a amostra tratada a 400 °C (B-400), Figura 8-c, é visível a formação de novos poros, esta mudança ocorre devido ao desprendimento de materiais voláteis. Conforme a temperatura de carbonização aumentou há uma maior quantidade de fendas e furos formados na superfície do material, assim como relatado na literatura ^[48].

Estudos utilizando materiais lignocelulósicos mostraram que o aumento da temperatura de carbonização faz com que ocorram mudanças na morfologia do material, tornando as paredes mais frágeis e porosas, porém algumas estruturas originais são

48 Lehmann, J.; Silva Junior, J. P.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B. **Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments.** Plant and Soil, v. 249, n. 2, p. 343-357, 2003.

conservadas, o que pode indicar que em temperaturas mais baixas a estrutura da lignina presente no material não é atingida, ou seja, a decomposição dos componentes da biomassa não foi completa o que diminui a porosidade do material [3,10], corroborando os resultados das curvas TG/DTG onde o produto carbonáceo obtido em maiores temperaturas mostrou maior estabilidade térmica.

5.5. Análise Textural

A Figura 9 mostra as isotermas de adsorção e dessorção dos produtos obtidos a partir do endocarpo da macaúba (EM) tratados a 300 °C (B-300) e 400 °C (B-400).

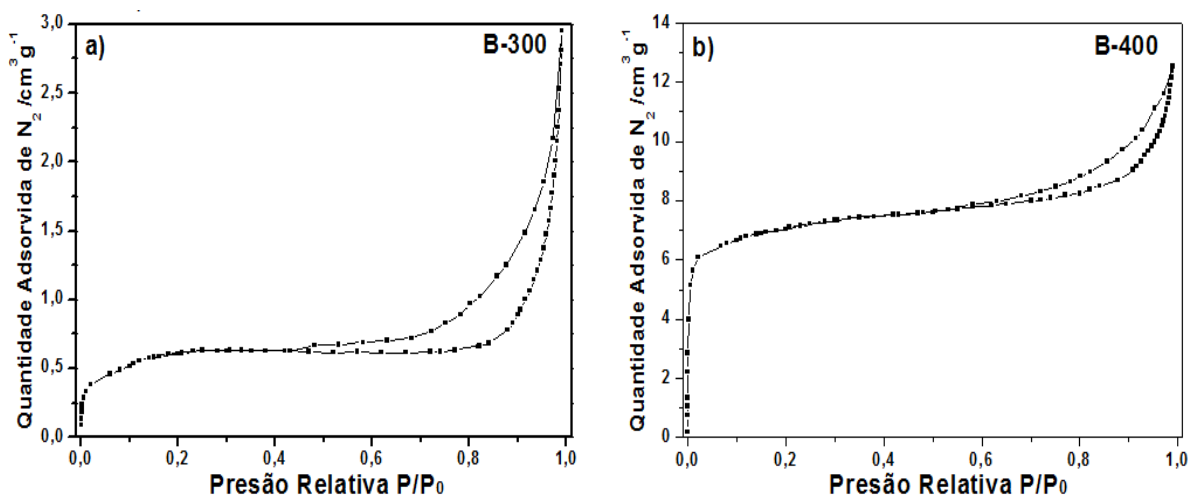


Figura 9. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre os produtos obtidos a -196 °C, nas temperaturas: a) 300 °C (B-300) e b) 400 °C (B-400).

Observa-se em ambas amostras (B-300 e B-400) a presença das isotermas dos Tipos I e IV, de acordo com as classificações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [49,50], onde o ponto de inflexão corresponde a formação da primeira camada adsorvida, indicando a presença de microporos associados a mesoporos. Nota-se a formação de histereses do tipo H2 (B-300), característica de materiais porosos adsorventes, os quais não têm uma distribuição de tamanhos de

49 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., **Adsorption of gases in multimolecular layers.** J. Am. Chem. Soc. v. 60, p. 309, 1938.

50 IUPAC. **Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis.** Pure Appl. Chem. v. 57, p. 603, 1985.

poros bem definida e H4 (B-400) característica de material com poros estreitos e em forma de fendas.

Observa-se o aumento na quantidade de N_2 adsorvido em pressões mais baixas na amostra B-400, característica de isoterma do Tipo I, o que indica a formação de um material microporoso. Com o aumento da temperatura houve o estreitamento da histerese, que é consequência da diminuição geral da higroscopicidade do material e também pode estar relacionada à redução do teor de lignina presente na amostra [3].

A Figura 10 mostra a distribuição dos poros das amostras tratadas a 300 °C e 400 °C (B-300 e B-400) obtidos pelo método NLDFT (teoria da densidade funcional não-local), a qual tem função de analisar o tamanho dos poros formados. Em ambas as amostras observa-se que esta distribuição ocorreu de forma heterogênea e o diâmetro dos poros variou de 0,91 a 46 nm.

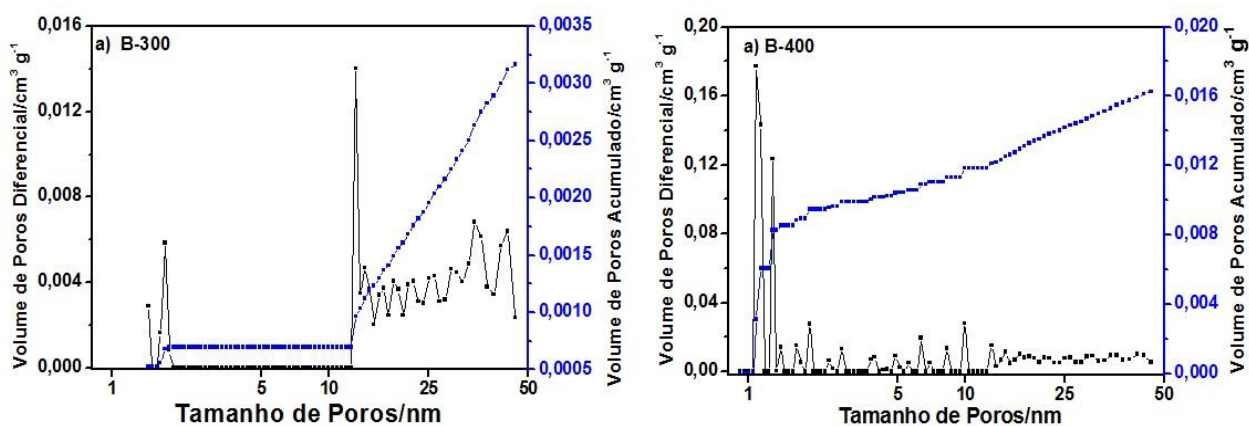


Figura 10. Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado: a) 300 °C (B-300) e b) 400 °C (B-400).

Na amostra B-300 observa-se pico máximo de adsorção em 12,92nm enquanto na amostra B-400 este pico foi de 1,08 nm, mostrando que as amostras têm meso e microporidade, respectivamente.

Nas curvas de distribuição de poros observa-se que a adsorção mais elevada está compreendida dentro da região de mesoporos e microporos, sendo entre 32 e 38 nm (B-300); 0,99 e 1,99 (B-400). Estes resultados estão relacionados com a redução da histerese da amostra B-300 para B-400 (Figura 10).

Não foram apresentados dados da amostra B-200, pois os resultados ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho.

A Tabela 6 mostra as propriedades texturais dos materiais carbonáceos obtidos a 300 °C (B-300) e 400 °C (B-400) obtidas através da adsorção de N₂.

Tabela 6. Propriedades texturais; análise aproximada e química.

Amostra	^a S _{BET} (m ² g ⁻¹)	^b S _{mic} (m ² g ⁻¹)	^c V _t (cm ³ g ⁻¹)	^d n
B-300	2,20	2,27	0,0036	1,0
B-400	24,91	23,34	0,0180	3,37

^aS_{BET}, área superficial calculada pela equação de BET na pressão P/P₀ = 0,05-0,2.

^bS_{mic}, área superficial de microporos calculada por pelo método DA.

^cV_{total}, volume total poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão P/P₀ = 0,99.

^dExpoente da equação de Dubinin - Astakhov.

Com relação ao tamanho das áreas superficiais nota-se uma área superficial baixa (2,20 m².g⁻¹) para a amostra B-300, podendo estar relacionada ao alto teor de lignina presente no endocarpo da macaúba, que poderia provocar a obstrução dos poros. A amostra B-400 apresentaram área superficial igual a 24,91 m².g⁻¹, representando um aumento de cerca de 10 vezes quando comparados com B-300, corroborando os resultados obtidos nas isotermas de adsorção onde houve a diminuição da histerese formada (Figura 9).

Em relatos na literatura (carbonização de palha de trigo, álamo e madeira) com temperatura de pirólise de 400 °C obteve-se biochars com áreas superficiais entre 1,8 e 4,8 m².g⁻¹ [51].

Em estudo realizado [3] utilizando o endocarpo da macaúba como biomassa e analisada a variação da temperatura de pirólise em atmosfera inerte (N₂), foram obtidos valores de área superficial BET (S_{BET}) muito menores [3] quando comparados aos resultados obtidos nesta pesquisa, onde o endocarpo da macaúba quando submetido a temperatura de 400 °C obteve uma S_{BET} de 0,457 m².g⁻¹. Esta diferença nos resultados obtidos pode estar relacionada também as características do local de coleta dos frutos, como o clima e tipo de solo.

51 Kloss, S.; Zehetner, F.; Dellantonio, A.; et al. **Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties.** Journal of Environmental Quality, 41, 990-1000, 2012.

5.6. Difrações de Raio X - DRX

A Figura 11 mostra os difratogramas das amostras (B-200, B-300 e B-400), de forma a determinar a cristalinidade da biomassa conforme variação de temperatura.

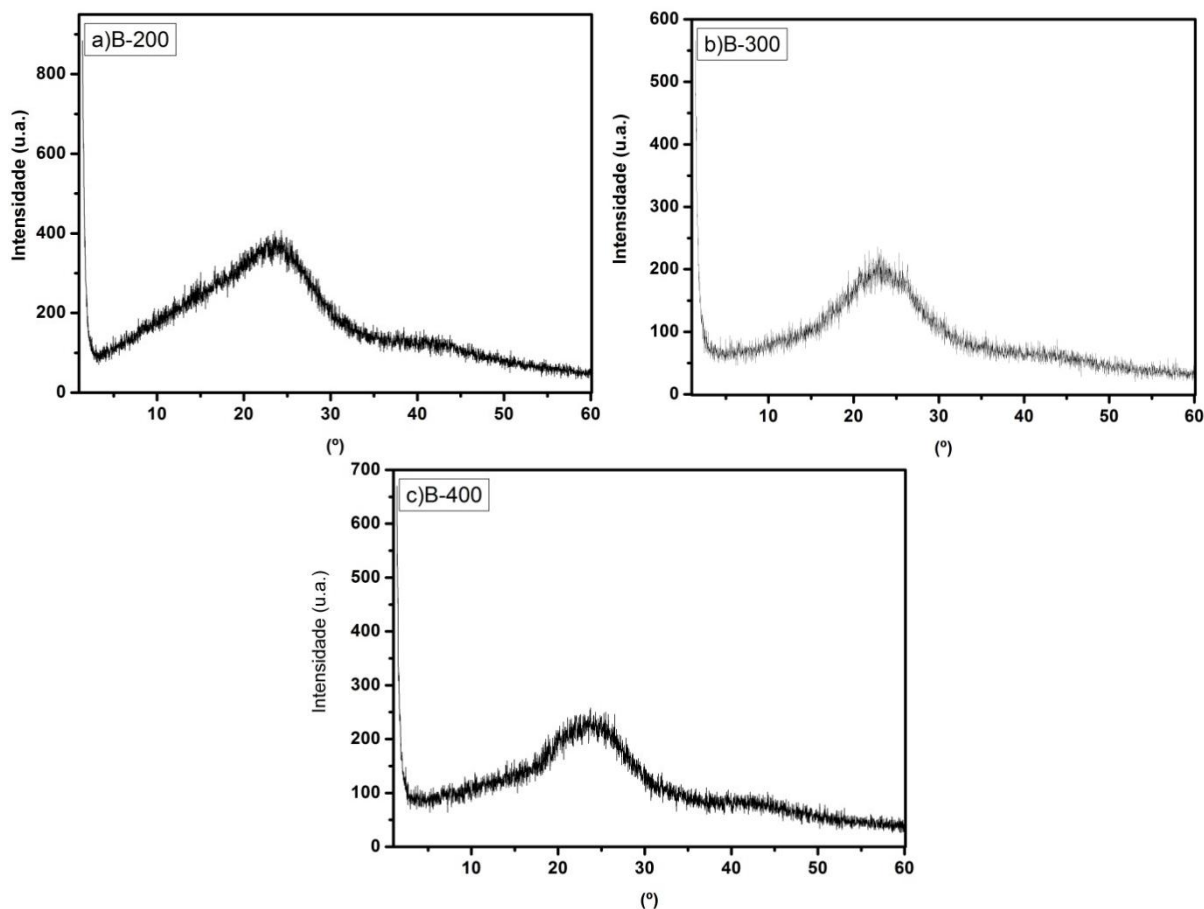


Figura 11. Difratogramas dos materiais carbonáceos obtidos, nas temperaturas: a) 200 °C (B-200); b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400).

Observa-se em todas as amostras a formação de um pico largo em $2\theta = 23^\circ$ e um ombro em $2\theta = 42^\circ$, indicando a presença de grafeno nas amostras, estudos realizados com biochar revestido com grafeno e grafeno de carvão betuminoso obtiveram difratogramas semelhantes ^[52,53,54].

52 Zhang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Mandu, I. **Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar.** *Sci. Total Environ.* 435, 567–572, 2012.

53 Saikia, B.; Boruah, R.; Gogoi, P. **A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal.** *J. Chem. Sci.* 121, 103–106, 2009.

Assim como os relatado na literatura, observou-se que quanto maior a temperatura de carbonização, a intensidade dos picos são menores, indicando a diminuição da cristalinidade do material, devido o aumento da volatilidade da estrutura da celulose, podendo o material exibir característica de material amorfo ^[42].

5.7. Espectroscopia de Infravermelhos (FT-IR)

A análise de FT-IR é uma técnica bastante utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, podendo identificar o surgimento e desaparecimentos dos mesmos.

A partir dos espectros obtidos na análise de Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) (Figura 12) foi possível observar os grupos funcionais formados nos biochars produzidos a 200 °C, 300 °C e 400 °C. Vale ressaltar que, as análises de espectroscopia FT-IR é uma análise qualitativa e foi utilizada para verificar a ocorrência de grupos funcionais em função da temperatura de carbonização.

54 Shaaban, A.; Se, Sian-Meng; Mitan, Nona Merry M.; et al. **Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups** Procedia Engineering 68, 365 – 371 The Malaysian International Tribology Conference, 2013.

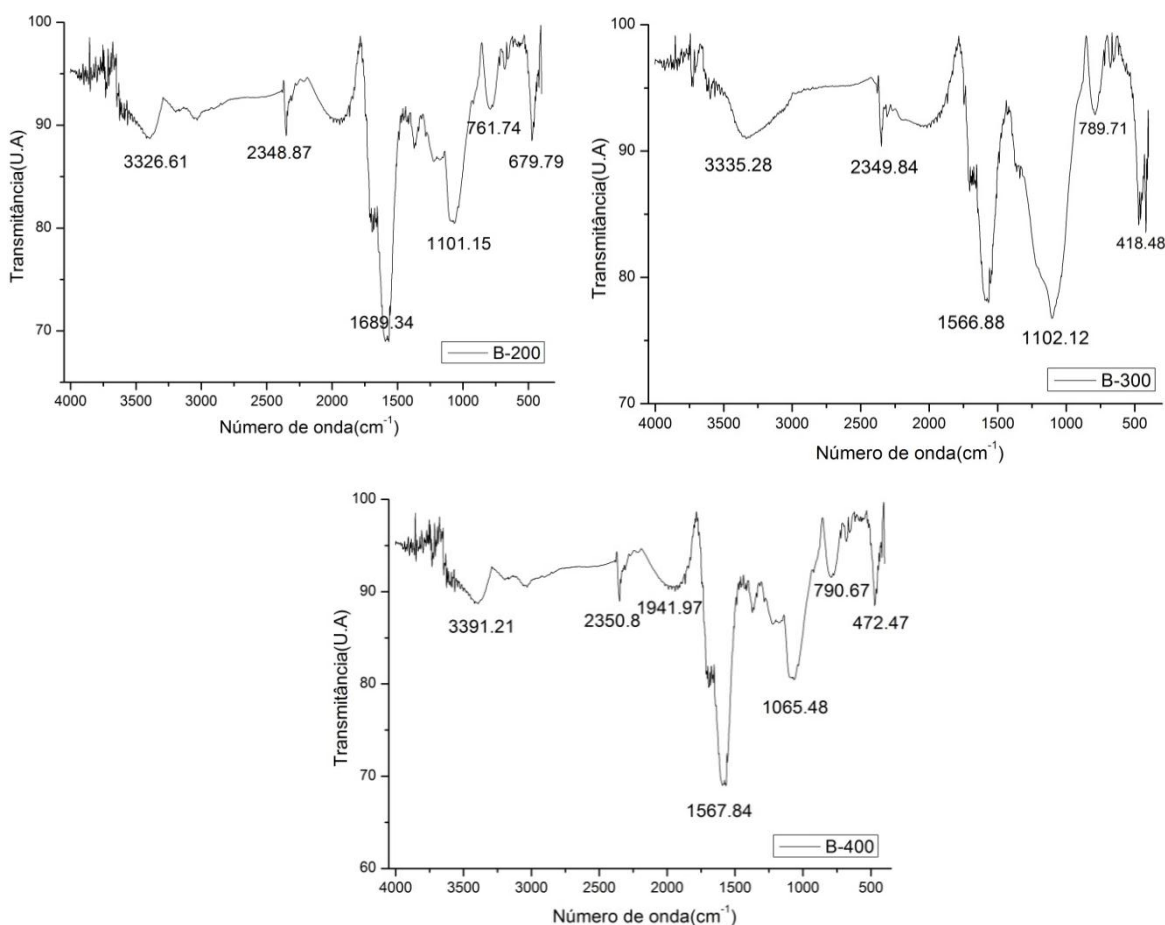


Figura 12. Espectros de FTIR dos biochars, nas temperaturas: a) 200 °C (B-200); b) 300 °C (B-300) e c) 400 °C (B-400).

Os espectros de infravermelho dos biochars são caracterizados por várias bandas, sendo os principais encontrados em 3697, 3651, 3621, 3439, 1170 – 950 e 915-540 [55].

O pico entre 3600-3200 cm⁻¹ é visível em todos os biochars, e é observado que da amostra B-200 (Figura 12-a) para B-300 (Figura 12-b) a intensidade da banda diminui significativamente, isto está relacionado a aceleração da reação de desidratação da biomassa devido o aumento de temperatura [56].

55 Padilha, F. J.; Silva, M. S; Guimarães, R. S; Cedano, J. C. C; Oliveira, D. M; Damaceno, J. B. D; Achete, C. A.; Falcão, N. P. S. **Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na Caracterização do Biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central.** Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 1996-2006. Data de publicação na Web: 14 de setembro de 2017

56 Chen, Y.Q., Yang, H.P., Wang, X.H., Zhang, S.H., Chen, H.P.. **Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature.** Bioresource Technology 107, 411–418. 2012.

Nas bandas entre a faixa de 1000 a 1200 cm^{-1} , referente aos grupos oxigenados presentes na celulose e hemicelulose foi possível observar em todas as amostras o surgimento de picos nesta região. Os picos mais importantes, são os que aparecem em 1689, 1566 e 1567, que corresponde as carbonilas. Os picos que aparecem abaixo de 1600 são característicos de compostos aromáticos, podendo observar que há uma mudança em B-300 comparativamente a B-400 (Figura 12 –c).

Observado em outros trabalhos, mesmo após a biomassa submetida a tratamento térmico a hemicelulose e celulose ainda estão presentes de forma significativa ^[57]. Nesta faixa também podemos notar que conforme houve o aumento da temperatura de carbonização dos biochars B-300 para B-400 a intensidade do pico em 1110 cm^{-1} diminuiu o que indica que estes componentes sofreram maior decomposição, corroborando com os dados das análises termogravimétricas onde a hemicelulose e celulose são principalmente degradadas acima de 300 °C.

Na faixa entre 1200 e 1400 cm^{-1} , referente aos grupos oxigenados presentes na lignina observa-se o mesmo comportamento em todos os biochars, indicando a permanência dos grupos oxigenados que compõem a lignina.

As bandas abaixo de 600 cm^{-1} são referentes a presença de metais, observados em todos biochars, porém no B-300 (Figura 12-b) pode-se notar uma maior intensidade, evidenciando a elevada presença de metais na estrutura carbonácea.

Evidentemente, trabalhos futuros acerca de suas propriedades de adsorção de materiais orgânicos poderão confirmar seus limites de aplicação.

A presença de substâncias lignocelulósicas no material obtido, mesmo em temperatura de 400°C foi detectada em todas as análises realizadas. Isso nos permite afirmar que não se trata de material contendo apenas carbono fixo, mas um material resultante de decomposição térmica parcial, com porosidade e área superficial que permite potencialidade em aplicações como material filtrante ou condicionantes do solo. Dessa forma, podemos classificá-lo, nesse ponto do trabalho, como um biochar.

57 Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K.K, Naik, S., Kozinski, J., Dalai, A. K. **Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels.** BioEnergy Research. New York, v. 6, n. 2 663-677. 2012.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que a temperatura de tratamento tem influência significativa sobre os produtos obtidos, alterando positivamente as características dos mesmos.

Observou-se que, com o aumento da temperatura, a decomposição térmica dos principais componentes da biomassa ocorreu em faixas menores de temperaturas, resultando no aumento da estabilidade dos produtos, pois apresentaram valores maiores de carbono fixo.

Referente à cristalinidade dos produtos obtidos, conclui-se que, conforme o aumento da temperatura de carbonização observou-se a diminuição da cristalinidade dos mesmos. Os produtos obtidos a 300 e 400 °C apresentaram características de material amorfo, equivalentes aos carvões produzidos em atmosfera inerte, encontrados na literatura.

Os resultados obtidos nesse estudo, comparativamente a outro estudo onde foi utilizada a mesma biomassa, porém em atmosferas diferentes, mostraram que o material obtido é promissor com grande possibilidade de aplicação ambiental, pois apesar dos valores obtidos para área superficial e volume dos poros serem menores, nosso material foi produzido em atmosfera oxidante, que requer menor custo na produção, agregando valor econômico, quando produzido em maior escala.

Comparando os resultados obtidos com a literatura foi possível concluir que o biochar produzido em atmosfera oxidante obteve características semelhantes aos biochars, como por exemplo o elevado teor de carbono fixo e porosidade, o que torna esse material uma grande opção para uso em correções ambientais, pois pode ser obtido de fonte vegetal, com cultura perene, sob condições relativamente simples e viáveis economicamente.

7. REFERÊNCIAS

[1] Evaristo, A. B. et al. **Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal.** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 571-577, abr.-jun. 2016.

[2] Aquino, F.G et al. **Distribuição geográfica das espécies *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood ex. Mart. e *Caryocar brasiliense* Cambess. no bioma Cerrado.** In: Simpósio Nacional Cerrado: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais, Brasília, DF. 2008.

[3] Duarte, S. Lv, P., Almeida, G., Rolon, J.C, Perré, P. **Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp — *Acrocomia aculeata* — by isothermal pyrolysis in the range 250–550 °C.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 126, 88–98, 2017.

[4] Lehmann, H. **A handful of carbon.** Nature, London, v. 447, 143-144. 2007.

[5] McKendry, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass.** Bioresource Technol., 83: 37–46. 2002.

[6] Tripathi, M.; Sahu, JN.; Ganesan, P. **Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews; 55; 467 – 481. 2016.

[7] Van de Velden M; Baeyens, J, Brems A; Janssens B.; Dewil R. **Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction.** Renew Energy; 35:232–42. 2010.

- [8] Vieira, G. E. G. et al. **Biomassa: uma visão dos processos de pirólise**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.
- [9] Lee D.; Owens V. N.; Boe A.; Jeranyama P. **Compostion of herbaceous biomass feedstock**. Report SGINC1-07. Brookings, SD, United States: South Dakota State University; 2007.
- [10] Strezov, V. **Properties of biomass fuels**. In: Strezov V.; Evans, T. J. editors. Biomass processing technologies. Boca Raton, FL: CRC Press; p.1–31. 2014.
- [11] Yaman, S. **Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks**. Energy Conversion and Management, Vol.45, p.651-671, 2004.
- [12] Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; **Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos**. Química Nova, Vol.32, p.661-671, 2009 .
- [13] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. **Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis**. Fuel, Vol.86, p.1781-1788, 2007.
- [14] Silva, J. C; Barrichelo L. E. G; Brito, J. O. **Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a madeira de *Eucalyptus Grandis* para a produção de carvão vegetal**. IPEF, n.34, p.31-34, dez.1986.
- [15] Kim, K. H.; Kim, J. Y; Cho, T.S., Choi, J.W. **Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*)**. Bioresource Technology 118. 158–162, 2012.

- [16] Seye, O.; Cortez, L. A. B.; Gómez, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. An. 3. Enc. Energ. Meio Rural, 2003.
- [17] Font, R; Williams, P. T. **Pyrolysis of biomass with constant heating rate: influence of the operating conditions**. Thermochemica Acta nº250 p.109-123, 1995.
- [18] Akita, K. Report of Fire Research Institute of Japan, v.9, nº 1-2, p.1-44, 51-54, 77-83, 196. Citado por Güell, J., Guzman, J. A. **Geral heat and mass transfer analysis of wood carbonization**. Latin american Applied Research, v.23, p.221-230, 1993.
- [19] Sjöström, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**, 2nd edition, Academic Press, San Diego, CA, USA, 293 p. 1993.
- [20] Kan, T.; Strezov, V.; Evans T.J. **Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57. 1126–1140, 2016.
- [21] Bridgewater, A.V. **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**. Blackwell Science Oxford, 2001.
- [22] Taccini, M.M. **Study of the methodologies of the United Nations Framework Council on Climate**, MSc Dissertação, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brazil, pp 87, 2010.
- [23] Maia, C. M. B. F. **Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa**. IX Encontro Brasileiro de Substancias Húmicas. 2011.
- [24] Pedroza, M. M. **Características químicas e pirólise de borra de petróleo: uma revisão**. EDUCTE: Revista Científica do Instituto Federal de Alagoas, Maceió, v. 1, n. 2, jan./jul. 2011.

- [25] Guedes, C. L. B. et al. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.
- [26] Mettler, M. S., Vlachos, D. G., & Dauenhauer, P. J. **Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels.** Energy and Environmental Science, 5(7), 7797–7809. 2012.
- [27] Koppejan, J, van Loo, S. **Biomass Combustion: an Overview.** In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. Thermal biomass conversion. CPL Press, 2009.
- [28] Orfão, J. J. M.; Antunes, F. J. A.; Figueiredo, J. L. **Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model.** Fuel, 78(3), 349–358. 1999.
- [29] Amutio, M.; Lopez, G.; Aguado, R., Bilbao, J.; & Olazar, M. **Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties.** Energy & Fuels, 26, 1353- 1362. 2012.
- [30] Fitzer, E., Kochling, K.-H., Boehm, H. P. and Marsh, H. **Recommended terminology for the description of carbon as a solid.** *Pure and Applied Chemistry*, vol 67, pp 473–506. 1995.
- [31] Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for Environmental Management.** Science and Technology. London. Sterling,VA, 2009.
- [32] Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. **Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review.** Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. Vol 11, p 403 – 427. 2006.

- [33] Bruun, E. W.; Ambus, P.; Egsgaard, H.; Hauggaard-Nielsen, H. **Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics**. *Soil Biology & Biochemistry* 46. p. 73-79. 2012.
- [34] Schmidt, M.W. I. and Noack, A.G. **Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges'**, *Global Biogeochemical Cycles*, vol 14, p.777–794. 2000.
- [35] Souza, C. C. et al. **Adsorção de metais em biocarvão utilizando radiotraçadores para fins de remediação**. XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Búzios – RJ. 2017.
- [36] Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W., Hubicki, Z. **Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal**. *Chem. Eng. J.* 197, 295–305. 2012.
- [37] Oleszczuk, P. et al. **Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge**. *Bioresource Technology*, Essex, v. 111, p. 84-91, 2012.
- [38] Zheng, W. et al. **Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides**. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 121-6, 2010.
- [39] Downie, A.; Crosky, A.; Munroe, P. **Physical Properties of Biochar**. In: Lehmann, J.; Joseph, S (ed.). *Biochar for environmental management: Science and Technology*. 1. Londres: Earthscan, 2009. 416p.
- [40] Ferrari, M. et al. **Produção e caracterização de biochar de Pinus elliotti como carga de reforço em compostos elastóméricos**. 57^o Congresso Brasileiro de Química. Gramado – RS. 2017.

[41] Ferreira, A. B.; Foletto, E. L., Jahn, S. L., Collazzo, G. C. **Produção de biochar a partir de pirólise de biomassas e sua aplicação como adsorvente.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais. Natal – RN. 2016.

[42] Pereira, B.L.C. et al. **Study of thermal degradation of Eucalyptus wood by thermogravimetry and calorimetry.** Revista Árvore, Viçosa-MG, v.37, n.3, p.567-576, 2013.

[43] Al-Wabel , I. M., Al-Omran , A., El-Naggar , A. H., Nadeem, M., Usman, A.R.A. **Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes.** Bioresource Technology 131, 374–379, 2013.

[44] Pasangulapati, V. et al. **Effects of cellulose, hemicelluloses and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass.** Bioresource Technology, Essex, v. 114, p. 663-669, 2012.

[45] Schneider, J. K. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

[46] Tsaia, WT, Liu, SC, Chen, RH, Chang, YM, Yi-Lin Tsai, IL. **Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment.** Chemosphere, 89, 198-203, 2012.

[47] Pinheiro, P. C. C.; Sèye, O. **Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*.** Cerne, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59-64, jan./mar. 2013.

- [48] Lehmann, J.; Silva Junior, J. P.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B. **Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments.** *Plant and Soil*, v. 249, n. 2, p. 343-357, 2003.
- [49] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *J. Am. Chem. Soc.* v. 60, p. 309, 1938.
- [50] IUPAC. **Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis.** *Pure Appl. Chem.* v. 57, p. 603, 1985.
- [51] Kloss, S.; Zehetner, F.; Dellantonio, A.; et al. **Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties.** *Journal of Environmental Quality*, 41, 990-1000, 2012.
- [52] Zhang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Mandu, I. **Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar.** *Sci. Total Environ.* 435, 567–572, 2012.
- [53] Saikia, B.; Boruah, R.; Gogoi, P. **A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal.** *J. Chem. Sci.* 121, 103–106, 2009.
- [54] Shaaban, A.; Se, Sian-Meng; Mitan, Nona Merry M.; et al. **Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups** *Procedia Engineering* 68, 365 – 371 The Malaysian International Tribology Conference, 2013.
- [55] Padilha, F. J.; Silva, M. S; Guimarães, R. S; Cedano, J. C. C; Oliveira, D. M; Damaceno, J. B. D; Achete, C. A.; Falcão, N. P. S. **Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na Caracterização do Biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central.**

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 1996-2006. Data de publicação na Web: 14 de setembro de 2017

[56] Chen, Y.Q., Yang, H.P., Wang, X.H., Zhang, S.H., Chen, H.P.. **Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature.** Bioresource Technology 107, 411–418. 2012.

[57] Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K.K, Naik, S., Kozinski, J., Dalai, A. K. **Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels.** BioEnergy Research. New York, v. 6, n. 2 663-677. 2012.