

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

JEFFERSON DAVID OLIVEIRA DA SILVA

**PIRÓLISE DA BIOMASSA RESIDUAL DA ACEROLA (*Malpighia emarginata*) E
AVALIAÇÃO DE SEUS PRODUTOS**

São Cristóvão (SE)

2019

JEFFERSON DAVID OLIVEIRA DA SILVA

**PIRÓLISE DA BIOMASSA RESIDUAL DA ACEROLA (*Malpighia emarginata*) E
AVALIAÇÃO DE SEUS PRODUTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins de Oliveira Júnior

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Karla de Souza Abud

São Cristóvão (SE)

2019

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586p Silva, Jefferson David Oliveira da
Pirólise da biomassa residual da acerola (*Malpighia emarginata*)
e avaliação de seus produtos / Jefferson David Oliveira da Silva ;
orientador Antônio Martins de Oliveira Júnior - São Cristóvão,
2019.
103 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Pirólise. 3. Resíduos industriais. 4.
Carvão. 5. Óleos e gorduras. I. Oliveira Júnior, Antônio Martins de
orient. II. Título.

CDU 66.011

JEFFERSON DAVID OLIVEIRA DA SILVA

**PIRÓLISE DA BIOMASSA RESIDUAL DA ACEROLA (*Malpighia emarginata*) E
AVALIAÇÃO DE SEUS PRODUTOS**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 22 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Martins de Oliveira Júnior – Orientador
Universidade Federal de Sergipe

Profa. Dra. Ana Karla de Souza Abud – Coorientadora
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva – PEQ/UFS
Universidade Federal de Sergipe

Profa. Dra. Lisiane dos Santos Freitas
Universidade Federal de Sergipe

RESUMO

O Brasil se destaca como uma das maiores potências mundiais no ramo do agronegócio e, com o aumento da capacidade de produção, gera-se uma enorme quantidade de resíduos que causam sérios problemas ambientais. A acerola (*Malpighia emarginata*) se evidencia como um dos frutos de crescente e importante comercialização, contribuindo significativamente para o desenvolvimento regional através da exportação de produto em pó concentrado. Assim, a fim de minimizar os impactos ambientais causados pela indústria local de processamento do fruto, o presente trabalho avaliou o uso do resíduo industrial gerado através de pirólise em reator contínuo de cilindro rotativo nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C para a obtenção de biocarvão e bio-óleo. A biomassa e os biocarvões foram caracterizados com o emprego de técnicas como análise imediata e elementar, pH, PCS, FTIR, TG/DTG, adsorção de nitrogênio (BET), EDX e MEV. Os bio-óleos produzidos foram estudados com relação a suas características através de análise elementar, PCS, FTIR e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Ensaios de adsorção em batelada do corante azul de metileno também foram realizados com o propósito de avaliar a capacidade adsorvente dos biocarvões obtidos. A caracterização da biomassa mostrou que o resíduo possui baixos teores de umidade ($6,86 \pm 0,37\%$) e cinzas ($2,65 \pm 0,24\%$), além de elevadas quantidades de matéria volátil ($79,74 \pm 0,76\%$), tornando a matéria-prima de estudo apta para o processo pirolítico. O rendimento de biocarvão caiu de 86,2% em 300 °C para 28,6% em 600 °C, enquanto o máximo rendimento de bio-óleo foi de 7,6% na temperatura de 500 °C. Os resultados indicaram um aumento na carbonização e aromaticidade junto a um decréscimo na polaridade dos biocarvões produzidos em maiores temperaturas, conferindo ao material potencial em uso agrônomo e em sequestro de carbono. Com o aumento da temperatura pirolítica de 300 para 600 °C, os biocarvões tornaram-se mais alcalinos e apresentaram acréscimo significativo em sua área superficial, passando de 9,81 para 272 m²/g. Os bio-óleos apresentaram composição semelhante, mas a temperatura de processo influenciou os percentuais relativos dos compostos presentes. As principais classes químicas identificadas nos bio-óleos foram fenóis e ácidos, evidenciando a possibilidade de sua utilização na síntese de produtos químicos importantes. Os dados experimentais dos ensaios de adsorção do corante azul de metileno foram ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e bem representados através da isoterma de Freundlich ($R^2 > 0,995$), com o biocarvão produzido à 500 °C apresentando o maior capacidade máxima de adsorção (123,457 mg/g). A pirólise do resíduo industrial de acerola se mostrou uma rota promissora à obtenção de biomateriais com potenciais diversificados de aplicação tecnológica.

Palavras-chave: Pirólise; resíduo; acerola; biocarvão; bio-óleo.

ABSTRACT

Brazil stands out as one of the largest world powers in the agribusiness sector, and with the increase of production capacity, a huge amount of waste is generated that cause serious environmental problems. The acerola is evidenced as one of the fruits of growing and important commercialization, contributing significantly to regional development through the export of concentrated powder product. Thus, in order to minimize the environmental impacts caused by the local fruit processing industry, the present work evaluated the use of industrial waste generated by pyrolysis in continuous rotary cylinder reactor at temperatures of 300, 400, 500 and 600 °C to obtain of biochar and bio-oil. Biomass and biochars were characterized using techniques such as immediate and elemental analysis, pH, HHV, FTIR, TG/DTG, nitrogen adsorption (BET), EDX and SEM. The produced bio-oils were studied in relation to their characteristics through elemental analysis, HHV, FTIR and mass spectrometry gas chromatography (GC/MS). Batch adsorption tests of methylene blue dye were also performed with the purpose of evaluating the adsorbing capacity of the obtained biochars. Biomass characterization showed that the residue has low moisture content (6.86 ± 0.37) and ash (2.65 ± 0.24), as well as high amounts of volatile matter (79.74 ± 0.76) making the material study cousin fit for the pyrolytic process. The biochar yield fell from 86.2% at 300 °C to 28.6% at 600 °C, while the maximum bio-oil yield was 7.6% at 500 °C. The results indicated an increase in carbonization and aromaticity along with a decrease in the polarity of biochars produced at higher temperatures, giving the potential material for agronomic use and carbon sequestration. As the pyrolytic temperature increased from 300 to 600 °C, the biochars became more alkaline and showed a significant increase in their surface area, increasing from 9.81 to 272 m².g⁻¹. The bio-oils presented similar composition, but the process temperature influenced the relative percentages of the present compounds. The main chemical classes identified in bio-oils were phenols and acids, evidencing the possibility of their use in the synthesis of important chemicals. The experimental data of the methylene blue dye adsorption assays were adjusted by the pseudo-second order kinetic model and well represented by the Freundlich isotherm, with the biochar produced at 500 °C presenting the highest value of maximum adsorption capacity (123.457 mg.g⁻¹). The pyrolysis of acerola industrial waste proved to be a promising route for obtaining biomaterials with diversified potentials of technological application.

Keywords: Pyrolysis; residue; acerola; biochar; bio oil.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Subprodutos obtidos conforme o tipo de pirólise.....	24
Tabela 2 - Fatores de conversão para cada um dos componentes presentes no hidrolisado	46
Tabela 3 - Caracterização físico-química do resíduo de acerola seco a diferentes temperaturas	54
Tabela 4 - Análise elementar e PCS do resíduo de acerola seco à diferentes temperaturas.....	58
Tabela 5 - Rendimentos dos produtos de pirólise.....	62
Tabela 6 - Análise elementar, pH e PCS dos biocarvões produzidos à diferentes temperaturas	64
Tabela 7 - Análise elementar por EDX do resíduo de acerola e de seus respectivos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise	65
Tabela 8 - Área superficial, volume e tamanho de poros dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise	69
Tabela 9 - pH no ponto de carga zero dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise	72
Tabela 10 - Análise elementar dos bio-óleos produzidos à diferentes temperaturas.....	73
Tabela 11 - Compostos majoritários detectados nos bio-óleos produzidos.....	78
Tabela 12 - Influência do pH do meio na %remoção do corante azul de metileno.....	79
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da adsorção de AM em biocarvões derivados do resíduo de acerola (modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	82
Tabela 14 - Parâmetros de ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	83
Tabela 15 - Valores calculados do fator de separação (R_L) para os biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Frutos de acerola verdes e maduros	16
Figura 2 - Produtos potenciais obtidos através da biorrefinaria de biomassa lignocelulósica .	19
Figura 3 - Representação da estrutura que compõe a biomassa lignocelulósica	20
Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	37
Figura 5 - Resíduo de acerola seco e moído	47
Figura 6 - Aparato experimental utilizado na execução das pirólises do resíduo de acerola ...	47
Figura 7 - Representação esquemática do reator forno rotativo FRO 1100	48
Figura 8 - Espectro no infravermelho do resíduo de acerola seco à diferentes temperaturas ..	59
Figura 9 - TG (a) e DTG (b) do resíduo de acerola seco à diferentes temperaturas.....	61
Figura 10 - Biocarvões produzidos a 300 °C (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d)	62
Figura 11 - Espectro de FTIR dos biocarvões produzidos a diferentes temperaturas	66
Figura 12 - TG (a) e DTG (b) dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise	68
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV: biomassa (x600) (a), BC300 (x500) (b), BC400 (x400) (c), BC500 (x300) (d), BC600 (x150) (e)	71
Figura 14 - Espectro de FTIR dos bio-óleos produzidos à diferentes temperaturas.....	74
Figura 15 - Cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) dos bio-óleos do resíduo de acerola.....	76
Figura 16 - Análise da distribuição de classes químicas identificadas nos bio-óleos produzidos em diferentes temperaturas de pirólise	76
Figura 18 - Capacidade de adsorção do azul de metileno para os biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise (a) BC300 (b) BC400 (c) BC500 e (d) BC400.....	81
Figura 19 - Ensaio de adsorção utilizando biocarvão produzido a partir do resíduo de acerola. Da esquerda para a direita: 0,5, 5, 10, 15 e 30 min de contato biocarvão/solução de AM 100 mg/L	82

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AM – Azul de metileno

BET – Isotermas Brunauer, Emmett, Teller

BC300 – Biocarvão produzido na temperatura de 300 °C

BC400 – Biocarvão produzido na temperatura de 400 °C

BC500 – Biocarvão produzido na temperatura de 500 °C

BC600 – Biocarvão produzido na temperatura de 600 °C

BO400 – Bio-óleo produzido na temperatura de 400 °C

BO500 – Bio-óleo produzido na temperatura de 500 °C

BO600 – Bio-óleo produzido na temperatura de 600 °C

CZ – Teor de cinzas

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

DTG – Termogravimetria derivada

EDX – Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GC/MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NREL – National Renewable Energy Laboratory

PCS – Poder calorífico superior

pH_{PCZ} – pH no ponto de carga zero

TG – Termogravimetria

TMV – Teor de matérias voláteis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
	2.1.Resíduos Agroindustriais	15
	2.2.Acerola (<i>Malpighia emarginata</i>)	16
	2.3.Formas de tratamento da biomassa	18
	2.4.Biomassa	19
	2.5.Pirólise	22
	2.6.Propriedades e aplicações dos subprodutos pirolíticos	30
	2.6.1. Biocarvão	30
	2.6.2. Bio-óleo.....	32
	2.6.3. Biogás.....	33
	2.7.Adsorção	34
	2.7.1. Cinética de adsorção.....	35
	2.7.2. Isotermas de adsorção	36
	2.8.Azul de metileno	38
3	METODOLOGIA	40
	3.1.Obtenção e preparo da biomassa.....	40
	3.2.Caracterização da biomassa	40
	4.3.1. Teor de umidade	40
	4.3.2. Teor de matérias voláteis.....	41
	4.3.3. Teor de cinzas.....	41
	4.3.4. Teor de carbono fixo	41
	4.3.5. Teor de lipídeos.....	42
	4.3.6. Análise elementar e poder calorífico superior (PCS)	42

4.3.7. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.3.8. Análise termogravimétrica (TG)	43
4.3.9. Análise de Extrativos	43
4.3.10. Análise da composição lignocelulósica.....	44
3.3.Experimentos de pirólise.....	46
3.4.Caracterização do biocarvão	49
3.4.1. Análise imediata.....	49
3.4.2. Potencial hidrogeniônico (pH)	50
3.4.3. Análise elementar e poder calorífico superior (PCS)	50
3.4.4. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.4.5. Análise termogravimétrica	50
3.4.6. Análise de adsorção de nitrogênio.....	50
3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
3.4.8. Análise de pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	51
3.5.Caracterização do bio-óleo	51
3.6.Experimentos de adsorção	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1.Caracterização da biomassa	54
4.1.1. Caracterização físico-química	54
4.1.2. Análise elementar e poder calorífico superior (PCS)	58
4.1.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	59
4.1.4. Análise termogravimétrica	60
4.2.Distribuição de produtos de pirólise	62
4.3.Caracterização do biocarvão	63
4.3.1. Análise imediata, composição elementar e pH.....	63
4.3.2. Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	65
4.3.3. Espectrofotometria no infravermelho.....	66

4.3.4. Análise termogravimétrica	68
4.3.5. Análise de adsorção de nitrogênio.....	69
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
4.3.7. Análise de pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	72
4.4. Caracterização do bio-óleo	73
4.4.1. Análise elementar	73
4.4.2. Espectroscopia no infravermelho	74
4.4.3. Análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS).....	75
4.5. Experimentos de adsorção	79
4.5.1. Influência do pH.....	79
4.5.2. Influência do tempo de contato	80
4.5.3. Cinética de adsorção.....	82
4.5.4. Isotermas de adsorção	83
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa lugar de destaque no ranking mundial de produção agroindustrial devido à grande disponibilidade de áreas cultiváveis e ao desenvolvimento e adoção de novas tecnologias, sendo a agroindústria uma das bases da atividade econômica brasileira, movimentando bilhões de reais na economia do país (KIST *et al.*, 2018). A acerola (*Malpighia emarginata*), fruto originário da América tropical e também chamado de cereja das Antilhas, destaca-se como uma das culturas de crescente expansão e importância econômica, principalmente devido aos seus altos teores de vitamina C (RAMADAN *et al.*, 2018), com o Brasil ocupando a posição de maior produtor, consumidor e exportador (FURLANETO; NASSER, 2015). O ácido ascórbico, existente em grandes quantidades no fruto, é um potente antioxidante e pode ajudar na prevenção de doenças degenerativas como o câncer e problemas cardiovasculares (BORTOLOTTI *et al.*, 2013; VANGDAL *et al.*, 2017).

A acerola normalmente é industrializada na forma de sucos, polpas e geleias (BORTOLOTTI *et al.*, 2013), atendendo também a mercados como a indústria de suplementos alimentares e farmacêutica, com projeções de que seu mercado global alcance US\$ 17,5 bilhões até 2026 (ALMEIDA; DANTAS, 2014; BELWAL *et al.*, 2018).

Com o aumento da demanda e da capacidade de beneficiamento de frutos, uma enorme quantidade de resíduos é gerada, podendo chegar a 40% do volume total processado (BORTOLOTTI *et al.*, 2013), majoritariamente compostos por restos de cascas, sementes e bagaços rejeitados durante o processo (SILVA *et al.*, 2013). A destinação destes resíduos geralmente é considerada de alto custo pelas empresas e, na maioria das vezes, acabam sendo descartados ou subutilizados, representando perdas de matéria-prima e recursos energéticos, tornando-se fontes potenciais de contaminação e causando, por conseguinte, um impacto ambiental negativo (LOUSADA JÚNIOR *et al.*, 2006; MALUCELLI *et al.*, 2017).

A perspectiva da transformação da biomassa residual orgânica resultante da cadeia produtiva da acerola em bioprodutos que apresentem diversas oportunidades de aplicações tecnológicas torna-se bastante atrativa do ponto de vista econômico e ambiental, possibilitando agregar valor ao resíduo gerado enquanto se promove uma redução de danos ao meio ambiente.

Define-se biomassa como toda a matéria de origem animal e vegetal, englobando os resíduos lignocelulósicos oriundos de atividades agroindustriais, além de resíduos sólidos urbanos e outras fontes orgânicas, sendo passível de conversão em biocombustíveis, biomateriais e biomoléculas da química fina através do emprego de uma tecnologia adequada. Entre as principais vantagens que justificam pesquisas relacionadas ao estudo das técnicas de reaproveitamento da biomassa, destacam-se a grande disponibilidade, caráter renovável, o baixo custo e o balanço zero na emissão de CO₂ (BERTERO *et al.*, 2014). Diversos métodos termoquímicos podem ser utilizados para a conversão da biomassa, destacando-se a combustão, a gaseificação e a pirólise (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise tem sido uma das técnicas mais promissoras e recentemente estudadas com o propósito de se explorar o potencial da biomassa lignocelulósica como fonte de produtos valiosos (BENSIDHOM *et al.*, 2018). Consiste no processo de degradação térmica do material em meio ausente de oxigênio ou em quantidades mínimas que não permitam a combustão completa, gerando produtos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (gases não-condensáveis). O biocarvão tem sido largamente aplicado no tratamento de água e de efluentes para a remoção de compostos poluentes orgânicos e inorgânicos (MOHAN *et al.*, 2014) e como fertilizante do solo (EL-NAGGAR *et al.*, 2019). Já o bio-óleo vem sendo testado em aplicações como biocombustível de 2ª geração e como material de partida para a síntese de diversos químicos (BRIDGWATER, 2018). O desenvolvimento de tecnologias de separação de tais produtos do bio-óleo está estimulando cada vez mais a área de pesquisa da recuperação química da pirólise de biomassa (KIM *et al.*, 2015). Os gases não condensáveis, geralmente CO₂, CO, CH₄ e H₂, podem ser utilizados para síntese química e aquecimento ou geração de energia em sistemas de combustão de alta energia e eficiência, como células a combustível (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

Os rendimentos e características dos produtos pirolíticos são influenciados pelo tipo de biomassa e por variáveis do processo como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores, tamanho de partícula e tipo de reator, sendo a temperatura o parâmetro-chave devido à energia térmica ser a responsável pelo craqueamento das ligações estruturais presentes na biomassa (ZHAO *et al.*, 2017). Quanto ao regime de operação do reator, os pesquisadores estão mostrando maior interesse e foco em processos de pirólise contínua, visando sua comercialização e industrialização (QURESHI *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2019).

Diversos estudos envolvendo a pirólise de resíduos de frutas em diversas temperaturas e a caracterização dos produtos obtidos foram publicados. Lazzari *et al.* (2016) pirolisaram separadamente a amêndoa e o tegumento da semente de manga nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C. Os autores verificaram que o rendimento de biocarvão decresce com o aumento da temperatura enquanto a máxima produção de bio-óleo ocorre a 650 °C para o tegumento, mostrando composição majoritariamente fenólica, e 450 °C para a amêndoa, que apresentou maiores quantidades de ácidos e cetonas. Outros estudos relatados incluem resíduos de pinhão (ALVES *et al.*, 2019), tamareira (BENSIDHOM *et al.*, 2018), bocaiuva (CARDOSO *et al.*, 2016), mangaba (SANTOS *et al.*, 2015) e tamarindo (KADER *et al.*, 2013), mas não foram encontrados na literatura trabalhos relacionados ao resíduo proveniente da acerola.

Assim, em busca de uma melhor oportunidade de aproveitamento para a biomassa residual produzida pela indústria da acerola, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade da pirólise desta biomassa em um reator contínuo de forno rotativo através da investigação das principais características dos produtos. Como objetivos específicos, pode-se citar a coleta e o tratamento da biomassa, a caracterização da biomassa, a pirólise da biomassa em um reator de forno rotativo, a caracterização do biocarvão e do bio-óleo obtidos e a avaliação da capacidade de adsorção dos biocarvões produzidos na remoção de azul de metileno presente em solução.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Resíduos Agroindustriais

Resíduos agroindustriais são considerados partes sólidas ou líquidas não aproveitáveis da matéria-prima, resultantes do processamento industrial de produtos agrícolas. Durante toda a cadeia de produção, da colheita até a disponibilização do produto final para o consumidor, incluindo o desperdício de insumos e perdas, são geradas toneladas de rejeitos. Existem estimativas de que o aproveitamento completo da matéria-prima vegetal não ultrapasse 85% e a quantidade de resíduos gerados possa chegar até 40% (FRANCO; NASCIMENTO FILHO, 2015).

Conforme Schneider *et al.* (2012), as agroindústrias brasileiras produzem mais de 290 milhões de toneladas de resíduos oriundos de suas principais culturas. Esta quantidade condiz com a realidade do país, que ocupa o terceiro lugar no *ranking* dos maiores produtores mundiais de frutos. Por não fazer parte da composição do produto final e não encontrar reaproveitamento direto no processo, este material geralmente é descartado.

Estes resíduos ainda podem representar perda de biomassa e de nutrientes, aumentando inclusive o potencial contaminante quando associados à disposição inadequada, onde além da poluição de solos e de corpos hídricos, alguns de seus compostos são lixiviados, podendo levar a problemas de saúde pública. Entretanto, o alto custo relacionado à coleta, ao transporte e ao processamento final dos resíduos faz com que estes ainda não tenham todo seu potencial de reutilização aproveitado (TAURISANO *et al.*, 2014). Forma-se, então, um cenário de grande geração de resíduos orgânicos com um ínfimo aproveitamento, tendo como principal forma de reuso a produção de ração animal, que aproveita menos de 10% do material disponível (CRUZ *et al.*, 2013).

Devido à crescente preocupação com os impactos ambientais causados e ao consenso mundial de que se deve reduzir ao máximo a utilização de combustíveis fósseis, aumentando a busca por recursos energéticos alternativos, aliados também à grande quantidade gerada pelas agroindústrias, pesquisadores têm se empenhado em buscar alternativas viáveis de aproveitamento destes rejeitos. Constituídos basicamente de restos de polpa, cascas, bagaços, sementes, folhas, palha e caule resultantes do processo produtivo, os resíduos agroindustriais, em geral, são constituídos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina (SADH *et al.*, 2018). Assim, devido à natureza lignocelulósica, estes resíduos podem ser convertidos em

produtos de maior valor agregado através de processos que envolvem rotas termoquímicas ou biotecnológicas (LAM *et al.*, 2016; SADH *et al.*, 2018).

2.2. Acerola (*Malpighia emarginata*)

A acerola, também conhecida como cereja das Antilhas, pertence à família Malpighiaceae, gênero *Malpighia*, e é originária da América central, noroeste da América do Sul e Antilhas. Sua classificação botânica ainda é bastante discutida mas, de acordo com trabalhos taxonômicos recentes, o nome científico *Malpighia emarginata* tem sido aceito (MOHAMMED, 2011). Frutos verdes e maduros estão ilustrados na Figura 1.



Figura 1 - Frutos de acerola verdes e maduros

Fonte: Ritzinger (2016)

O interesse pela acerola surgiu a partir de 1940, quando o professor Corrado Ansenjo, do Instituto de Bioquímica da Universidade de Porto, descobriu altos teores de vitamina C (800 a 4000 mg/100 g) na parte comestível do fruto (ARAÚJO; MINAMI, 1994), podendo chegar a valores de até 5%, agregando um alto potencial para seu consumo fresco ou industrializado (SEGTOWICK *et al.*, 2013). Foi introduzida no Brasil através da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), por meio de sementes trazidas de Porto Rico. O fruto também possui boas fontes de provitamina A, vitaminas do complexo B, como tiamina (B1), riboflavina (B2), piridoxina (B6) e niacina, e minerais como ferro, cálcio, fósforo e sódio, conferindo alto valor nutricional (RITZINGER *et al.*, 2011).

A aceroleira gera frutos que são drupas, variando na forma e no tamanho, com peso de 2 a 10 g e cor que varia de vermelho a alaranjado. O mesocarpo (polpa), carnudo e suculento, é recoberto pelo epicarpo (casca), de proteção muito fina e delicada, que amadurece muito rápido. O seu endocarpo normalmente é constituído por três caroços triangulares, alongados, com textura de pergaminho e superfície reticulada, podendo ou não conter uma semente cada (MARQUES *et al.*, 2007; RITZINGER *et al.*, 2011). A polpa representa de 70 a 80% do peso do fruto, dependendo da aceroleira e de suas condições de cultivo e manejo (FREITAS *et al.*, 2006).

A acerola industrializada é consumida na forma de compotas e geleias, utilizada na fabricação e enriquecimento de sucos e de alimentos dietéticos, na forma de alimentos nutracêuticos como comprimidos e cápsulas, empregados como suplemento alimentar, chás, bebidas para esportistas, barras nutritivas e iogurtes (CARPENTIERI-PÍPOLO *et al.*, 2002). Também é consumida na forma de suco integral ou concentrado, licor, *soft-drink*, bombons, goma de mascar, néctares, purê, sorvetes, cobertura de biscoitos e refrigerantes. Geralmente, as formas mais comuns de comercialização em grande escala são o fruto *in natura*, a polpa congelada e o suco engarrafado (YAMASHITA *et al.*, 2003; FREITAS *et al.*, 2006).

A acerola é cultivada de maneira comercial no Brasil desde meados da década de 80, com produção concentrada principalmente na região Nordeste, destacando-se os estados de Pernambuco, Bahia, Paraíba e Ceará. A maior parte da produção brasileira de acerola se destina à indústria de processamento e exportação para países da Europa, Japão e Estados Unidos, principalmente na forma de polpa congelada e suco integral (RITZINGER *et al.*, 2011). Estima-se que sejam processadas cerca de 34,40 mil toneladas do fruto por ano nas indústrias brasileiras, gerando cerca de 18 mil toneladas de sucos e polpas por ano (FREITAS *et al.*, 2006). Esta grande quantidade processada acarreta na geração de um enorme volume de resíduos, geralmente desprezados no processo fabril sem a devida atenção, pois são considerados sem valor comercial.

De modo a encontrar alternativas para a utilização destes resíduos, em busca da sustentabilidade na cadeia produtiva e da redução de danos ambientais, diversos autores realizaram estudos de aproveitamento desta biomassa, a exemplo da avaliação de seu potencial antioxidante (PEREIRA *et al.*, 2013), da produção de alimentos nutrifuncionais (LIMA *et al.*, 2014), de biossorvente (SILVA *et al.*, 2018) e da microencapsulação de extratos de compostos bioativos (REZENDE *et al.*, 2018), entre outras pesquisas.

2.3. Formas de tratamento da biomassa

O elevado teor de matéria orgânica presente no grande volume de rejeitos gerados torna a biomassa passível de degradação, geração de mal cheiro, atração de insetos, roedores e contaminação de águas e solos, sendo imprescindível a discussão de formas de tratamento dos mesmos, visando a minimização destes impactos. Evidencia-se, então, a necessidade do desenvolvimento de estratégias que possam lhes agregar valor comercial e, assim, viabilizar a sustentabilidade de todas as cadeias de fornecimento envolvidas no processamento agroindustrial (TAURISANO *et al.*, 2014).

Neste contexto, seria bastante relevante que os resíduos oriundos das agroindústrias pudessem ser reaproveitados como matéria-prima de baixo custo para a alimentação de outros tipos de processos que os beneficiassem, gerando produtos valorados com potenciais diversos de aplicações tecnológicas. Seguindo esta linha de raciocínio, as grandes quantidades descartadas ou subutilizadas de biomassa residual passariam a configurar estoques importantes de recursos, baixando os custos de produção e dinamizando ainda mais a economia do país (SADH *et al.*, 2018).

Dentro de toda esta perspectiva, Kamm *et al.* (2006) abordam o conceito de biorrefinaria, uma planta industrial com emissão zero, transformação sustentável da biomassa em energia e em uma ampla gama de produtos de alto valor, similarmente a uma refinaria de petróleo, onde este é fracionado. A Figura 2 mostra a variedade de produtos que podem ser obtidos a partir de uma biomassa residual lignocelulósica.

A biomassa proveniente dos resíduos agroindustriais pode ser aproveitada através de diversos processos de transformação. O alto teor de umidade dos resíduos do processamento industrial de frutos torna necessária uma etapa de secagem antes da pirólise, visto que esta quantidade de água pode causar diversas flutuações durante o processo de degradação térmica, afetando os rendimentos e a qualidade dos produtos gerados, principalmente do bio-óleo, além do processo de desidratação otimizar questões relacionadas ao armazenamento e transporte dos materiais (QURESHI *et al.*, 2018). A secagem é um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, visando a remoção de um líquido agregado ao produto para uma fase gasosa, através de sua evaporação.

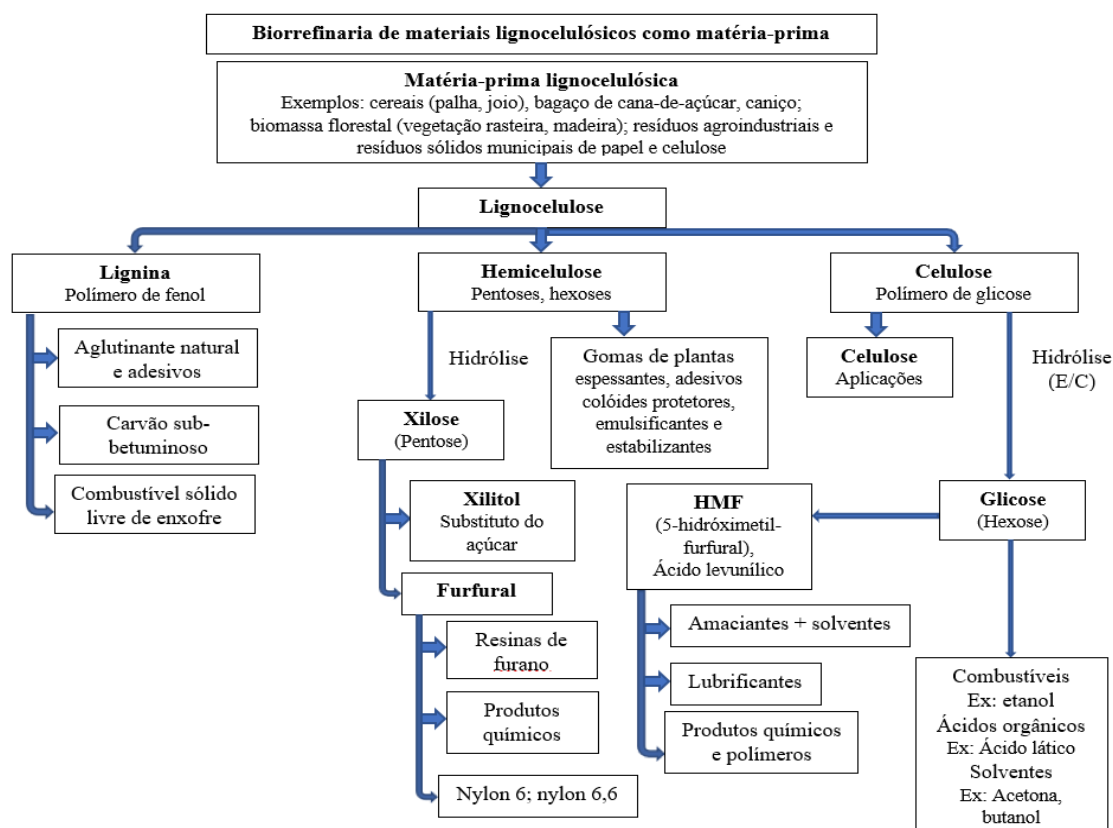


Figura 2 - Produtos potenciais obtidos através da biorrefinaria de biomassa lignocelulósica

Fonte: Adaptado de Kamm *et al.* (2006)

A biomassa seca, após processo térmico de secagem, também tem potencial para aplicação em campos como adubação (FERREIRA *et al.*, 2015), ração animal (UCZAY *et al.*, 2015), bioissorção (KOMKIENE; BALTRENAITE, 2016; SILVA *et al.*, 2018), produção e extração de biocompostos (CAVALCANTE *et al.*, 2012), compactação (PROTÁSIO *et al.*, 2011), produção de briquetes (SILVA *et al.*, 2018), de combustível para queima direta e de energia (SILVA; SILVA, 2016).

2.4. Biomassa

Define-se como biomassa toda a matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, englobando-se também os materiais resultantes de suas transformações naturais e artificiais. Classificada conforme a sua procedência, engloba material orgânico disponível em base recorrente, de alta disponibilidade e renovável, incluindo plantas, resíduos agroindustriais, dejetos animais e rejeitos industriais e urbanos (KAMM *et al.*, 2006).

A energia contida na biomassa é acumulada pela transformação da energia solar em energia química, a qual pode ser liberada de maneira simples através da combustão, ou transformada através de diferentes processos em produtos energéticos de maior valor tais como carvão vegetal, gases e líquidos combustíveis além de diversos compostos químicos (BASU, 2010). O seu uso como fonte renovável é considerado uma atraente alternativa no atual contexto energético brasileiro, despertando relevante interesse na comunidade científica, visto a grande quantidade e diversidade de resíduos gerados, destacando-se os relacionados às atividades agroindustriais. Pode-se citar como grande destaque nacional do uso da biomassa no contexto energético a utilização do bagaço da cana-de-açúcar moído para a cogeração de eletricidade nas usinas sucroalcooleiras (SILVA *et al.*, 2014).

Contudo, em busca de melhor aproveitamento energético, diversas alternativas à queima tradicional direta da biomassa, dentro do conceito abordado de biorrefinaria, veem sendo propostas, através da obtenção de produtos como o biocarvão e o bio-óleo que, além de apresentarem boas características para atuarem como materiais combustíveis, também demonstram potencial para diversas outras formas de aplicação (MOHAN *et al.*, 2014; KOMKIENE; BALTRENAITE, 2016).

A biomassa proveniente de resíduos agroindustriais do processamento vegetal é constituída basicamente de polímeros naturais (celulose, hemicelulose e lignina) e de pequenas quantidades de extrativos e minerais, podendo ser referida como biomassa lignocelulósica (TRIPATHI *et al.*, 2016). Sua estrutura está esquematicamente representada na Figura 3.

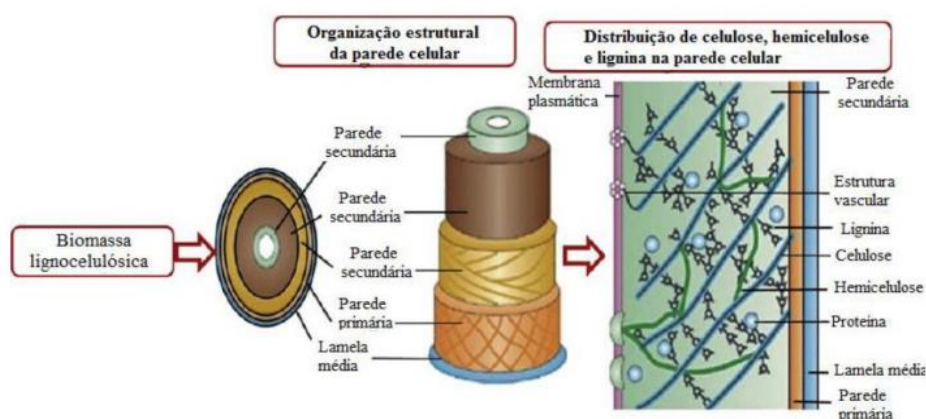


Figura 3 - Representação da estrutura que compõe a biomassa lignocelulósica

Fonte: Campos (2017) adaptada de Menon e Rao (2012)

De acordo com Basu (2010), a celulose $(C_6H_{12}O_6)_n$ é o principal componente estrutural da parede celular da biomassa, sendo um homopolímero linear de elevado peso molecular e constituído por uma grande cadeia de moléculas de glicose unidas entre si através de ligações glicosídicas do tipo β (1 $\rightarrow$ 4). A depender do tipo de biomassa, seu conteúdo pode atingir 40 a 60% do peso total.

A hemicelulose é formada por um grupo variado de polímeros ramificados e amorfos, de baixo grau de polimerização e facilmente hidrolisáveis em meio ácido, reunindo uma série de carboidratos com estruturas semelhantes à celulose, mas compostas por outros açúcares, como pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glicose, manose e galactose, ácidos urônicos e grupos acetila). A depender do tipo de biomassa, seu conteúdo pode atingir 15 a 30% do peso total (MOHAN *et al.*, 2006).

A lignina é uma macromolécula polifenólica aromática, amorfa e insolúvel em água, composta por unidades de fenilpropano, unidas através de ligações não hidrolisáveis. Estas unidades de repetição exibem a estrutura do álcool p-cumarílico, álcool sinapílico e álcool coniferílico. Seu teor de lignina pode variar entre 10 e 25% do peso total da biomassa (MOHAN *et al.*, 2006).

Os extrativos são definidos como compostos não estruturais em grande fração e solúveis em água e/ou solventes orgânicos (açúcares, compostos aromáticos, ceras, ácidos graxos, e resinas). Os constituintes inorgânicos, em sua maioria óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo, aparecem na forma de cinzas após processos de termoconversão da biomassa (MOHAN *et al.*, 2006).

Com o objetivo de se aproveitar da melhor forma a biomassa lignocelulósica, diversas tecnologias podem ser empregadas, avaliando-se sua composição e visando a obtenção de produtos finais com características desejadas. Estes processos geralmente se dividem em biotecnológicos e termoquímicos. Como principais rotas biotecnológicas, pode-se citar a fermentação e a digestão anaeróbia (BASU, 2010).

Dentre os processos termoquímicos mais comumente utilizados, destacam-se a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise. A combustão já é amplamente utilizada e uma das formas mais antigas de utilização da biomassa residual, pois consiste simplesmente na reação química entre o hidrogênio e o carbono presentes no material com o oxigênio presente no ar. Os principais gases subprodutos são o dióxido de carbono (CO_2), o monóxido de carbono (CO) e o vapor de água (H_2O). Comumente, esta queima acontece nas fornalhas

das caldeiras industriais fornecendo calor para a produção de vapor e, como consequência, geração de energia. Apesar de problemas técnicos de ordem natural como combustão incompleta (gerando grande quantidade de particulados), manuseio das cinzas e baixa eficiência de geração de energia elétrica, o custo ainda é competitivo já que são utilizados resíduos (BRIDGWATER, 2003).

A gaseificação pode ser definida como a conversão da biomassa em gás de síntese, devido a sua oxidação parcial a altas temperaturas. O gás de síntese produzido pode ser utilizado para geração de calor ou produção de combustíveis para transporte de líquidos. Usa-se um agente de gaseificação que pode ser vapor de água ou oxigênio, em quantidades inferiores a estequiométricas, não ocorrendo assim a combustão completa da matéria carbonácea (MADDAH, 2015).

A liquefação é um processo de conversão termoquímico da biomassa em produtos líquidos utilizando altas pressões (4-22 MPa) e temperaturas moderadas (250-374 °C), como condições típicas de processamento. A biomassa é processada em ambiente de um solvente quente, geralmente a água, e pressurizada em tempo suficiente para decompor a estrutura polimérica sólida em componentes majoritariamente líquidos (BRIDGWATER, 2003).

A pirólise é definida por vários autores como sendo um processo de degradação térmica da biomassa na ausência de oxigênio ou em concentrações significativamente reduzidas deste, evitando-se a combustão completa (BASU, 2010).

2.5. Pirólise

A degradação termoquímica da biomassa em meio ausente de oxigênio ou em quantidades mínimas de agente oxidante não permite a combustão completa do material a ser pirolisado, gerando subprodutos nas fases sólida (biocarvão), líquida (bio-óleo) e gasosa (gases não-condensáveis) (BASU, 2010).

Algumas propriedades importantes definidas na caracterização da biomassa influenciam diretamente na distribuição dos produtos obtidos a partir da pirólise, a exemplo da composição elementar, dos teores de carbono fixo, de voláteis, de umidade e de cinzas, bem como o poder calorífico superior (TRIPATHI *et al.*, 2016).

A composição elementar se refere à quantidade percentual em base mássica dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N). Quando

analisada a influência desta composição no poder calorífico de uma biomassa e seu potencial uso como combustível, verifica-se que este conteúdo energético diminui conforme o aumento da proporção de hidrogênio e oxigênio em relação à de carbono presente. O teor de enxofre na biomassa lignocelulósica geralmente é baixo, contribuindo para as menores emissões de SO₂ durante a conversão energética (MCKENDRY, 2002; BASU, 2010).

O teor de carbono fixo é definido como a massa restante após a liberação dos compostos voláteis, à exceção das cinzas e do teor de umidade. Durante o processamento térmico da biomassa, a porcentagem de carbono aromático deve permanecer no carbono fixo, enquanto o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio o enxofre e o carbono não aromático devem volatilizar e compor o teor de voláteis (MCKENDRY, 2002). Considera-se este último como a fração mássica da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra padronizada e previamente seca em atmosfera inerte, a aproximadamente 800 °C, em uma mufla durante 8 min.

O teor de umidade é a quantidade de água por unidade de massa presente na biomassa lignocelulósica. Torna-se importante mensurar este parâmetro ao se trabalhar com biomassa pois, em excesso, pode causar diversas flutuações durante o processo de degradação térmica e, como consequência, afetar os rendimentos e a qualidade dos produtos de pirólise, principalmente do bio-óleo (QURESHI *et al.*, 2018).

De acordo com Choi *et al.* (2014), o poder calorífico pode ser definido como a quantidade de calor que é produzida quando a biomassa passa pelo processo de combustão completa, sendo também a medição de energia padrão de um combustível. Ainda segundo o autor, dois tipos de poder calorífico podem ser diferenciados: um valor de aquecimento mais alto (poder calorífico superior - PCS) e um valor de aquecimento mais baixo (poder calorífico inferior - PCI). O calor total liberado quando uma substância entra em combustão e inclui o calor latente gerado pela condensação do vapor de água é chamado de PCS. Quando o calor latente não é incluído no cálculo, o valor de aquecimento denomina-se PCI.

A reação de pirólise pode ser classificada de acordo com o tempo de residência, temperatura final e taxa de aquecimento empregadas no reator (Tabela 1), condições estas que influenciam o rendimento e a qualidade dos produtos formados (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2018).

Segundo Li *et al.* (2005), o processo de pirólise acontece em cinco etapas: (1) transferência de calor do forno para a fonte de biomassa, levando a um aquecimento inicial;

(2) liberação dos voláteis e formação de resíduos sólidos devido ao aumento de temperatura; (3) transferência de calor entre os voláteis quentes ainda não pirolisados, que depois de resfriados dão origem à fase aquosa; (4) condensação de alguns voláteis dando origem ao bio-óleo e ao resíduo sólido/carbonoso (biocarvão); e (5) reações secundárias devido a interações autocatalíticas. No decorrer do processo de pirólise, a matéria orgânica que compõe a biomassa está submetida a um grande número de reações que ocorrem em série e em paralelo, tais como desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização (SHARMA *et al.*, 2015).

Tabela 1 - Subprodutos obtidos conforme o tipo de pirólise

Processo de pirólise	Tempo de residência	Temperatura final (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Lenta (carbonização)	dias	400	muito baixa	carvão vegetal (biocarvão)
Convencional	5-30 min	600	baixa	bio-óleo, biocarvão e gases
Rápida	< 2 s	500	muito rápida	bio-óleo
Flash	< 1 s	650	alta	bio-óleo, químicos e gases
Ultra-rápida	< 0,5 s	1000	muito alta	químicos e gases combustíveis

Fonte: Adaptado de Basu (2010)

Na pirólise lenta ou carbonização são utilizadas baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecendo a formação do biocarvão. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases, enquanto temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a formação de líquidos (bio-óleo) (BRIDWATER, 2003).

Lee *et al.* (2013) utilizaram a pirólise convencional, testando diversos tipos de biomassa, a fim de comparar o rendimento de biocarvão obtido. Esta técnica se caracteriza por utilizar taxas de aquecimento lentas (inferiores a 30 °C/min), longos tempos de residência (entre 30 min a 3 h) e baixas temperaturas de processo (entre 300 e 500 °C). Obtiveram uma composição final de 45,9% de resíduo sólido, 24,3% de bio-óleo e 29,8% de gás, utilizando como condições do processo pirolítico temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 1 h, propondo o emprego do biocarvão resultante como corretivo do solo.

A pirólise rápida é convencionalmente utilizada quando se deseja obter produtos líquidos pois, com o aumento da temperatura, a fração de subprodutos sólidos diminui e as líquidas e gasosas aumentam. Contudo, temperaturas muito elevadas estão associadas a

reações de craqueamento do bio-óleo e gaseificação do resíduo sólido, aumentando os subprodutos gasosos. As temperaturas onde ocorre a degradação das cadeias poliméricas presentes na biomassa situam-se entre 200 e 500 °C. Sendo assim, temperaturas intermediárias são preferenciais para maiores rendimentos em bio-óleo (aproximadamente 80%), com os 20% restantes compostos por carvão vegetal, cinzas e gases (BRIDGWATER, 2004).

O fluxo de gás inerte influencia o tempo em que os vapores ficarão em contato com o condensador, onde quanto maior o fluxo maior será a quantidade de gases como produto principal da pirólise. Já o tamanho de partícula da biomassa tem importância, principalmente, nos mecanismos de transferência de calor e na velocidade de aquecimento interno. Quando associado a fatores como temperatura e transferência de calor externa, têm influência sobre o rendimento do bio-óleo (XUEYONG REN *et al.*, 2011).

De acordo com Collard e Blin (2014), a pirólise primária ocorre geralmente através de três vias principais: carbonização, despolimerização e fragmentação. Na carbonização a biomassa é convertida em um resíduo sólido que apresenta uma estrutura policíclica aromática, através de reações de rearranjo inter e intramolecular, acompanhadas da liberação de moléculas de água e compostos de baixa massa molecular. A utilização de baixas taxas de aquecimento, com temperaturas entre 200 e 400 °C parecem favorecer este mecanismo. A despolimerização se caracteriza como a ruptura das ligações entre as unidades constituintes dos polímeros que compõem a estrutura da biomassa, gerando monômeros, dímeros ou trímeros, que são posteriormente volatilizados e, após condensação, são recolhidos na fase líquida. Esta etapa ocorre em temperaturas compreendidas na faixa de 250 a 500 °C e é favorecida por altas taxas de aquecimento. As reações de fragmentação consistem no rearranjo de ligações dentro das unidades monoméricas, formando gases não condensáveis e uma diversidade de compostos de baixa massa molecular. Temperaturas entre 300 e 600 °C otimizam os caminhos reacionais.

As reações secundárias acontecem quando os componentes voláteis liberados não se mantêm estáveis na temperatura do processo, sofrendo craqueamento térmico e propiciando a formação de compostos de cadeias menores. O inverso também pode ocorrer através de reações de recombinação, onde compostos instáveis se ligam entre si, gerando compostos de maior massa molecular (VAN DE VELDEN, 2010; COLLARD; BLIN, 2014). Essas reações geralmente ocorrem na fase vapor ou entre o vapor pirolítico e a fase sólida, aumentando os

rendimentos dos produtos gasosos em detrimento de produtos líquidos, como o bio-óleo. Ações de otimização que podem ser implementadas para a minimização da ocorrência destas reações secundárias incluem a minimização do tempo de residência das matérias voláteis dentro do reator, dificultando a interação destes vapores com a biomassa sólida, bem como a melhoria do processo de transferência de calor, visando uma maior eficiência no fornecimento de energia para o interior das partículas sólidas (MOHAN *et al.*, 2006; SHARMA *et al.*, 2015).

Tripathi *et al.* (2016) citam que temperatura, tempo de residência e composição da biomassa parecem ser os principais fatores que afetam o rendimento do subproduto biocarvão, sendo a pirólise lenta, com menor taxa de aquecimento e baixa vazão de gás de arraste em alta pressão, a mais adequada. Também recomendam partículas com tamanho acima de 2 mm, menor teor de água/umidade e alto teor de lignina para a produção de biocarvão.

Kan *et al.* (2016) revisaram os parâmetros e processos de pré-tratamento que influenciam a pirólise da biomassa e reforçam que taxas de aquecimento mais altas promovem maiores rendimentos de produtos líquidos, enquanto taxas de aquecimento mais baixas são aplicadas para melhores rendimentos do componente sólido, o biocarvão. Os autores ainda discorrem que, para rendimentos maximizados de produtos líquidos e sólidos, a temperatura ideal a ser escolhida situa-se na faixa de 400-500 °C e que atmosferas levemente oxidantes e tempo de residência aumentados promovem a gaseificação e menor rendimento de bio-óleo. Enfatizam, também, que melhorias significativas podem ser obtidas com o pré-tratamento da biomassa antes da pirólise, onde um pré-tratamento físico, com a redução do tamanho de partícula elevaria a transferência de calor e massa intrapartícula, aumentando os rendimentos de produção de bio-óleo, enquanto um pré-tratamento térmico, com redução do teor de umidade e oxigênio, melhoraria a eficiência energética do processo e a qualidade dos subprodutos.

O potencial de alguns resíduos de frutas, como o endocarpo da manga e cascas da banana, laranja e melancia, foi estudado para o reaproveitamento destas biomassas por processo de pirólise, utilizando-se análises para avaliação do comportamento térmico, grupos funcionais e conteúdo elementar e próximo das amostras. Os resíduos de frutas mostraram ser uma matéria-prima adequada para a produção de biocarvão, bio-óleo e biogás através da conversão pirolítica, gerando produtos com possibilidades diversas de uso como combustíveis e matéria-prima química (LAM *et al.*, 2016).

Lazzari *et al.* (2016) realizaram estudo da pirólise de biomassa composta por semente de manga, formada pelo tegumento e pela amêndoa, visando produção de bio-óleo em um reator de leito fixo de quartzo. Para o processo pirolítico utilizou 5 g de amostra (<1 mm), taxa de aquecimento de 100 °C/min e fluxo de nitrogênio de 1 L/min, variando apenas a temperatura durante o experimento (450, 550 e 650 °C) e mantendo o sistema na temperatura final por 10 min. O rendimento dos produtos foi calculado pesando-se a fase líquida (bio-óleo) e a fase sólida (biocarvão) e comparando-os com a massa da biomassa inicial. Observaram que a maior produção de bio-óleo (38,8 e 28,1% para o tegumento e amêndoa de manga, respectivamente) foi obtida em leito fixo a 650 °C, tendo no tegumento da semente de manga composição majoritariamente fenólica (32,6%) e de cetonas (22,9%), enquanto no bio-óleo de amêndoa foram obtidas cetonas (20,6%), ácidos (16,8%) e hidrocarbonetos (7,2%) em sua composição.

Santos *et al.* (2015) efetuaram estudo da pirólise de sementes de mangaba também em reator de leito fixo de quartzo, visando obtenção e caracterização do bio-óleo. A biomassa inicialmente foi seca a 60 °C por 17 h. As condições de pirólise foram temperaturas de 450 e 600 °C, massa de 5 e 11 g, taxa de aquecimento de 30 °C/min, com e sem aquecimento prévio e vazão de nitrogênio de 1 mL/min. Variou-se também o tempo de residência em 10, 30 e 50 min. A maior fração de bio-óleo (46,32% $\pm$ 1,09) foi obtida na temperatura de 600 °C utilizando 11 g de massa, com aquecimento prévio e tempo de residência de 10 min. A caracterização do bio-óleo mostrou que os ácidos e os hidrocarbonetos são os componentes majoritários, com respectivamente 72,5-84,4% e 8,1-13,8% da composição total.

Abnisa *et al.* (2013) estudaram a produção de bio-óleo e de biocarvão em diferentes resíduos de óleo de palmeira através da pirólise em reator de leito fixo com 200 g da amostra, temperatura de 500 °C, tamanho de partícula de 1-2 mm, tempo de residência de 1 h, fluxo de nitrogênio de 2 L/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os rendimentos de bio-óleo e de biocarvão variaram, respectivamente, entre 16,58-43,50% e 28,63-36,75%, indicando que diferentes proporções foram causadas, principalmente, pelas diferentes quantidades de celulose, hemicelulose, lignina, matéria volátil, carbono fixo e cinzas das amostras.

Hernandez-Mena *et al.* (2014) estudaram a pirólise da biomassa de bambu (*D. giganteus* M.) em um reator de leito fixo, empregando 200 g, temperaturas entre 300 e 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e o tempo de residência a cada temperatura final testada de 15 min, fazendo com que o tempo total de cada experiência variasse de 42 min

(300 °C) a 72 min (600 °C). Os resultados mostraram que o rendimento do biocarvão diminuiu à medida que a temperatura aumentava devido ao aumento da taxa de degradação térmica, sendo o rendimento máximo de biocarvão (80%) atingido a 300 °C. O rendimento de bio-óleo aumentou até 500 °C, atingindo seu patamar máximo em aproximadamente 35% e permanecendo praticamente constante depois disso. Reações secundárias de compostos voláteis também foram favorecidas com o aumento da temperatura, levando a um alto rendimento de gás.

Segundo Qureshi *et al.* (2018), a grande maioria dos estudos descritos na literatura sobre pirólise de biomassa analisam a influência das variáveis do processo operando em modo descontínuo e relatam alguns problemas como inconsistências das características dos produtos de diferentes bateladas, alto custo de mão de obra e dificuldades na ampliação para escala industrial. Em função disto, os pesquisadores estão mostrando maior interesse e foco em processos de pirólise contínua, visando sua comercialização e industrialização. Os autores destacam que, no processo pirolítico contínuo, o efeito do fluxo de alimentação da biomassa no reator sobre a distribuição de produtos tem sido raramente discutido, ainda que este parâmetro possa afetar a taxa de transferência de calor e reações secundárias.

Heidari *et al.* (2014) estudaram o efeito da variação do fluxo de alimentação (70, 90 e 110 g/h) na pirólise da biomassa de *Eucalyptus grandis* em reator contínuo de leito fluidizado à temperatura de 450 °C. O rendimento em bio-óleo passou de 57,5% (fluxo de 70 g/h) para 71,1% (fluxo de 90 g/h) e, depois, decresceu para 66% (110 g/h). O rendimento do biocarvão aumentou de aproximadamente 12% (70 g/h) para 15% (90 g/h), mantendo-se praticamente constante ao aumentar o fluxo. O rendimento do biogás apresentou comportamento inverso ao do bio-óleo, caindo de 30% para 15% e aumentando para 20% na condição de fluxo de 110 g/h. Os autores relataram que o uso de um maior fluxo de material pode diminuir o movimento dos vapores pirolíticos, conduzindo-os a reações de craqueamento secundário.

Diversos tipos de reatores podem ser utilizados para o processo pirolítico, tais como reatores de leito fixo, leito fluidizado e reatores de cilindro rotativo (QURESHI *et al.*, 2018). Conforme aborda Silvestre *et al.* (2018), os fornos rotativos são amplamente utilizados na indústria, apresentando dimensões variadas e uma ampla gama de aplicações, destacando-se a calcinação de materiais. Estes fornos apresentam algumas vantagens em relação a outros

reatores para pirólise, tais como capacidade de operação contínua ou descontínua e boa agitação de partículas dentro do forno, assegurada pela rotação do cilindro.

Os fornos rotativos podem ser descritos como equipamentos cilíndricos, os quais se caracterizam pelo movimento de rotação em torno de seu próprio eixo, bem como pela inclinação ajustável em relação à posição horizontal. Na extremidade superior do reator a biomassa é alimentada e percorre o forno com um fluxo uniforme devido ao movimento de rotação (CARREGOSA, 2016). O material flui, então, em direção axial pela ação da força gravitacional em direção à extremidade inferior, sendo pirolisado em curtos tempos de residência, na ordem de 2 a 5 s, e ampla faixa de temperaturas (HERZ *et al.*, 2012).

O fenômeno de transferência de calor em um reator de pirólise com forno rotativo é um processo que exhibe relativa complexidade, sendo essencialmente dependente de variáveis como o diâmetro e a velocidade de rotação do tubo, não devendo ser excluídas as ponderações sobre o efeito do tamanho de partícula do material processado (BOATENG, 2008). Todos estes parâmetros são levados em consideração no desenvolvimento dos modelos matemáticos que buscam descrever o processo de pirólise dentro do reator. Estes modelos são baseados em um conjunto de equações de conservação de massa e energia, combinadas com submodelos independentes para a reação de pirólise e fluxo granular dentro do forno (BÄBLER *et al.*, 2017). Alguns dos principais elementos de projeto do reator de forno rotativo são as vedações finais, o conjunto do inversor, os sistemas refratários e os de controle do equipamento. A depender das exigências dos processos térmicos, fornos rotativos podem ser aquecidos de modo direto ou indireto (BOATENG, 2008).

Silvestre *et al.* (2018) avaliaram a pirólise de sementes de rabanete forrageiro em forno rotativo, utilizando 150 g de biomassa previamente seca em estufa a 45 °C durante 24 h. A temperatura de trabalho foi fixada em 500 °C e o tempo de residência em 30 min, variando-se a velocidade de rotação (0, 3 e 6 rpm) e mantendo-se a alimentação de gás inerte constante em 0,75 L/min, visando a obtenção de informações relativas à influência desta variável no rendimento dos subprodutos e qualidade do bio-óleo. Com o aumento da rotação do reator de 0 a 3 rpm, os autores observaram um decréscimo no rendimento do biocarvão ($26,00 \pm 0,16\%$ para $24,89 \pm 0,30\%$) e um acréscimo no rendimento do bio-óleo ($57,80 \pm 1,09\%$ para $60,99 \pm 0,79\%$), atribuindo este último à facilidade da liberação de vapores proporcionada pela rotação do reator. Não foram observadas mudanças significativas nos rendimentos com o aumento da rotação de 3 a 6 rpm.

Carregosa (2016) efetuou pirólise da biomassa de aguapé (*Eichhornia crassipes*) em um reator de forno rotativo nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, mantendo as seguintes variáveis constantes: massa de alimentação (500 g), rotação do leito (7,5 rpm), ângulo de inclinação (10°), fluxo de N₂ (5 L/min) e tempo total de pirólise igual a 30 min. Alcançou rendimento máximo da fração líquida (bio-óleo + extrato ácido) a 500 °C (42,11%), enquanto nas temperaturas de 400 e 600 °C o biocarvão e o biogás foram os produtos majoritários, com percentuais de 37,78% e 42,36%, respectivamente. A caracterização dos bio-óleos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas foi realizada e os resultados mostraram que, em termos qualitativos, a composição química dos bio-óleos não foi alterada, mas que os mesmos compostos são produzidos em percentuais relativamente diferentes. As principais classes químicas dos compostos identificados nos bio-óleos foram ácidos, álcoois, fenóis e substâncias derivadas de açúcares. Nos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas, o aumento da quantidade de energia fornecida provocou um acréscimo na concentração de carbono e uma diminuição nos teores de hidrogênio e oxigênio, resultantes da formação de estruturas aromáticas mais estáveis.

2.6. Propriedades e aplicações dos subprodutos pirolíticos

2.6.1. Biocarvão

O subproduto sólido da pirólise, denominado de biocarvão quando obtido de biomassa vegetal, é um material de estrutura porosa sólida, formado quando o hidrogênio e o oxigênio, inicialmente presentes na biomassa, volatilizam devido ao processo de degradação térmica. As condições de realização do processo pirolítico determinam a composição deste material, majoritariamente resultante da decomposição da lignina e geralmente obtido através do uso de temperaturas mais brandas. Há um grande potencial de uso e de aplicações, destacando-se o tratamento do solo, a remediação de água, como combustível, como filtro e como bioissorvente. A utilização de biocarvão como fertilizante incrementa a retenção de nutrientes e de água no solo, viabilizando condições para desenvolvimento de microrganismos simbióticos, diminuindo a necessidade de adubos químicos e aumentando a produtividade das culturas (KHARE; GOYAL, 2013; MOHAN *et al.*, 2014; INYANG; DICKENSON, 2015).

A porosidade do biocarvão, propriedade que define a sua área superficial e, portanto, influencia em algumas de suas aplicações, é bem variável. O aumento da temperatura de

pirólise provoca o aumento da área superficial do biocarvão, conduzindo a uma adsorção mais elevada de produtos químicos (MOHAN *et al.*, 2014).

Komkiene e Baltreinaite (2016) empregaram o biocarvão proveniente de dois tipos de biomassa como adsorvente de metais pesados em água contaminada por cádmio II, cobre II, chumbo II e zinco II, aplicando a isoterma de Freundlich e alcançando uma capacidade máxima de adsorção com cobre (II) (128 $\mu\text{g/g}$), em biomassa de bétula prateada (*B. pendula*), e de 107 $\mu\text{g/g}$ com zinco (II) em biomassa de pinheiro silvestre (*P. sylvestris* L.). A capacidade de adsorção do chumbo (II) no biocarvão de bétula prateada e de pinheiro-silvestre (*P. sylvestris* L.) variou de 1,29 a 3,77 e de 2,37 a 4,49 $\mu\text{g/g}$, respectivamente.

Zhao *et al.* (2017) analisaram o efeito da temperatura na estrutura e nas propriedades físico-químicas do biocarvão obtido da pirólise de galhos da macieira, nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C. Os autores relataram que o aumento da temperatura elevou a estabilidade térmica e os teores de carbono fixo (C) e de minerais inorgânicos (K, P, Fe, Zn, Ca, Mg), enquanto o rendimento, os teores de matéria volátil, de oxigênio e hidrogênio, a capacidade de troca de cátions e as razões de O/C e H/C diminuíram. A comparação entre as amostras de biocarvão produzidas mostraram que os valores mais altos de pH e de teor de cinzas foram observados na temperatura pirolítica de 500 °C. O número de grupos funcionais ácidos diminuiu em função da temperatura de pirólise, especialmente para os grupos funcionais carboxílicos. Em contraposição, uma tendência inversa foi encontrada para os grupos funcionais básicos. Em uma temperatura mais alta, a área superficial e o volume de poros medidos através de análise BET (Brunauer-Emmett-Taller) foram maiores, principalmente devido ao aumento da área de superfície microporosa e do volume de microporos.

Ding *et al.* (2016) pirolisaram biomassa proveniente da noqueira em um reator tubular de quarto nas temperaturas de 350, 450 e 600 °C, visando estudar os efeitos desta variável nas propriedades dos biocarvões obtidos e como estas características influenciam na adsorção de Pb(II) e do corante azul de metileno. Os resultados mostraram que a temperatura de pirólise influenciou na composição elementar, propriedades físico-químicas e grupos funcionais de superfície dos materiais. Teores de O, razões atômicas O/C e (O+N)/C, além de grupos ácidos totais dos biocarvões diminuíram, enquanto o conteúdo de C e áreas superficiais específicas aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise de 350 °C para 600 °C. Através da análise espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – Fourier

Transformed Infrared Spectroscopy) foram verificadas alterações nos grupos funcionais de superfície dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise. Os testes de adsorção em batelada mostraram que o biocarvão a 350 °C apresentou maiores capacidades de adsorção de Pb (II) que os outros biocarvões, sendo este resultado explicado pela maior densidade de grupos funcionais negativamente carregados presentes na superfície do adsorvente. Os pesquisadores concluíram que a área superficial específica e a distribuição de grupos funcionais superficiais podem efetivamente caracterizar e selecionar as propriedades de biocarvões para o tratamento de efluentes.

Madhi *et al.* (2017) investigaram as propriedades físico-químicas do biocarvão preparado a partir da biomassa composta por sementes de tamareira em diferentes condições de pirólise e avaliaram o seu uso como material adsorvente do corante azul de metileno. O rendimento de biocarvão diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, apresentando altos teores de carbono que variaram de 63,7 a 82,2% quando pirolisados em 450 e 550 °C, respectivamente. Adicionalmente, os biocarvões apresentaram natureza alcalina, com valores de pH superiores à biomassa não pirolisada. As bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR mostraram que os materiais possuem vários grupos funcionais superficiais como alceno, éster, aromático, cetona, álcool, hidroxila, éter e carboxila, derivados essencialmente da degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina. O biocarvão produzido na mais alta temperatura (550 °C) apresentou a maior capacidade máxima de adsorção do azul de metileno (42,6 mg/g), com os dados experimentais sendo ajustados pela isoterma de Langmuir ($R^2 > 0,99$), o que demonstra uma adsorção em monocamada. Os autores concluíram que a pirólise pode ser usada como um método de gerenciamento de resíduos para produzir materiais de valor agregado a partir de resíduos agrícolas, como sementes de tamareira.

2.6.2. Bio-óleo

A mistura líquida resultante do processamento da pirólise de biomassa possui duas fases, sendo uma delas aquosa, chamada extrato ácido, e outra orgânica, chamada de bio-óleo ou simplesmente óleo pirolítico.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados da decomposição da biomassa lignocelulósica, predominantemente fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, entre outros compostos em menor quantidade. É altamente oxigenado e viscoso, de cor escura, instável termicamente e suscetível à oxidação,

apresentando composição próxima à da biomassa que o deu origem. Além disso, possui uma quantidade significativa de água proveniente da biomassa e das reações químicas que acontecem na pirólise, podendo, também, conter resquícios de carvão e de cinzas (BRIDGWATER, 2003).

O conteúdo de oxigênio dos bio-óleos varia de 35 a 40%, distribuídos em até mais de 300 compostos, a depender da fonte de biomassa e das condições do processo pirolítico, como temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento. Este alto teor de oxigênio resulta em uma menor densidade energética dos bio-óleos ao serem comparados aos combustíveis fósseis tradicionais, ocasionando sua imiscibilidade em combustíveis de hidrocarbonetos (NO, 2014). Assim, devido a estas características, o uso direto do bio-óleo como combustível se mostra pouco viável, necessitando de etapas posteriores de refino para a sua melhoria (BRIDGWATER, 2018). Aliado a isto, os equipamentos que aproveitariam o bio-óleo como combustível precisariam ser adaptados, tornando o custo do processo mais elevado (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

Uma das aplicações dos bio-óleos que atualmente se mostra como mais promissora é a produção de químicos de interesse a partir de processos de fracionamento e purificação de seus compostos orgânicos. Vários estudos já foram realizados sobre seu potencial como combustível para transporte, geração de calor e de energia (HOSSAIN; DAVIES, 2013; NO, 2014), motores a diesel e produção de hidrogênio (BRIDGWATER, 2018). Estudos recentes sobre a avaliação do potencial antifúngico dos bio-óleos também têm sido relatados (TEMIZ *et al.*, 2013; LOURENÇON *et al.*, 2016).

2.6.3. Biogás

O subproduto gasoso da pirólise contém, principalmente, CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , pequenas quantidades de gases orgânicos superiores e vapor de água. Este gás encontra múltiplas aplicações potenciais, a exemplo do uso direto para produção de calor e eletricidade, combustão em motores de ignição por centelha e ignição por compressão, diretamente ou em co-combustão com carvão, na produção de componentes individuais de gás, incluindo CH_4 e H_2 e outros voláteis, ou na produção de biocombustíveis líquidos através de síntese (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

2.7. Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico onde os componentes de um fluido na fase líquida ou gasosa são aderidos à superfície de uma fase sólida. Os componentes que são transferidos para a superfície são chamados de adsorvatos enquanto a fase sólida que os retém é definida como adsorvente (BEYENE, 2014). O processo inverso de remoção destes componentes do material sólido é conhecido como dessorção. A adsorção ainda pode ser classificada em química (quimissorção) e física. Na quimissorção as interações entre o adsorvato e o adsorvente ocorrem através de ligações químicas, modificando a estrutura das substâncias envolvidas no processo. Na adsorção física, estas interações entre as fases se dão na forma de ligações de Van der Waals que, apesar do longo alcance, são mais fracas que uma ligação de natureza química (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O fenômeno de adsorção pode acontecer em uma única camada de moléculas sob a superfície sólida (unimolecular ou monomolecular) ou em várias camadas (multimolecular). O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que uma variação em parâmetros como pressão, temperatura e pH do meio pode ocasionar a remoção do soluto adsorvido na superfície do sólido (CLARK, 2010). Como os componentes a serem adsorvidos se concentram na superfície externa do material que se encontra na fase sólida, a área superficial e o volume de poros influenciam fortemente a capacidade total de adsorção do material adsorvente. A estrutura de poros promove limitação no tamanho enquanto a área superficial limita a quantidade total de moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005).

A quantidade adsorvida de uma determinada substância por massa de adsorvente, q_t (mg/g), e o seu percentual de remoção podem ser calculados por intermédio das Equações 1 e 2, respectivamente (AHMED *et al.*, 2019; EL HADDAD *et al.*, 2014).

$$q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{C_0 - C_f}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\% \text{Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg/L), C_f é a concentração final de adsorvato (mg/L), m a massa do material adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), o processo de adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças implicadas na adsorção física e química. Assim, são vários os fatores que podem influenciar no fenômeno de adsorção, como a área superficial, as características do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio. Quando o número de moléculas do adsorvato que são adsorvidas na superfície sólida é igual ao número de moléculas dessorvidas, estabelece-se uma condição de equilíbrio no processo, a partir do qual é possível estimar a capacidade máxima de adsorção de um material e compará-la entre diferentes tipos de adsorventes (GALÁN *et al.*, 2013).

2.7.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser expressa como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos nesta fase para o interior da partícula do adsorvente sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A velocidade com que as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo material adsorvente pode ser descrita através de modelos cinéticos. Esta velocidade depende das características das substâncias envolvidas na adsorção, bem como dos parâmetros operacionais ajustados para o processo (FAN *et al.*, 2017).

Diversos modelos cinéticos são utilizados para a avaliação do mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como os baseados em reações químicas e em transferência de massa. Entretanto, os mais frequentemente utilizados são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (ZAZYCKI, 2016). Russo *et al.* (2015) abordam que estes modelos também são mais simples, visto que seus parâmetros podem ser facilmente determinados através de regressões lineares ou não-lineares.

O modelo de pseudo-primeira ordem assume que apenas uma etapa limita a velocidade de adsorção (ATKINS, 2003). A expressão matemática do modelo e a sua forma linearizada estão representadas pelas Equações 3 e 4, respectivamente (RUSSO *et al.*, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), k_1 a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t o tempo (min);

Já o modelo de pseudo-segunda ordem leva em consideração a difusão do adsorvato do seio do fluido até a superfície adsorvente e os processos de difusão intra-partículas (FAN *et al.*, 2017). A expressão da taxa do modelo e sua forma linearizada são mostradas através das Equações 5 e 6, respectivamente.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (6)$$

onde k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

2.7.2. Isotermas de adsorção

Conforme aborda Nascimento *et al.* (2014), quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um certo volume de um fluido contendo um soluto capaz de ser adsorvido, a adsorção deste ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, conforme o adsorvato é posto em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a se deslocar do seio do fluido para a superfície do material adsorvente até que a concentração de soluto na fase fluida (C_e) permaneça constante. Nesta etapa, é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser estimada. As isotermas de adsorção expressam, então, a relação entre a quantidade adsorvida por massa de adsorvente e a concentração do adsorvato em solução, à temperatura constante (CLARK, 2010).

Utilizando modelagem matemática através da aplicação de equações que descrevem este comportamento, a capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) de um material pode ser determinada com posse de dados experimentais. A Figura 4 exhibe as formas possíveis de isotermas de adsorção. Diversos modelos teóricos são comumente utilizados, sendo

frequentemente empregados os modelos de Langmuir e o de Freundlich (AL-RASHED; AL-GAID, 2012).

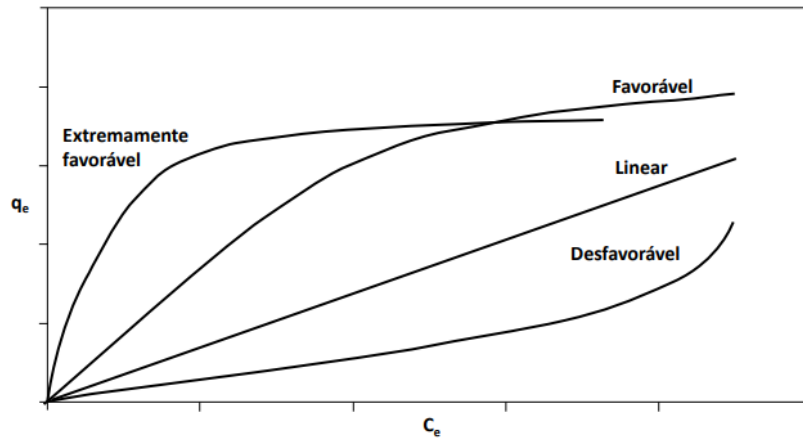


Figura 4 - Formas possíveis de isothermas de adsorção

Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, que todos os sítios possuem energia de adsorção idêntica e que não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos, além de considerar a reversibilidade do processo (CHEN *et al.*, 2018). O modelo é descrito pela Equação 7.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), $q_{m\acute{a}x}$ a quantidade máxima adsorvida em monocamada (mg/g), K_L a constante da isoterma de Langmuir (L/mg) e C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A constante da isoterma de Langmuir (K_L) também pode ser usada para o cálculo de um parâmetro de equilíbrio chamado de fator de separação (Equação 8), onde C_0 é a concentração inicial de adsorvato, em mg/L. O conhecimento deste fator permite a previsão da forma da isoterma de adsorção, indicando se esta é favorável ou não (EL HADDAD *et al.*, 2014). Ainda de acordo com EL HADDAD *et al.* (2014), valores de $R_L > 1$ indicam processo desfavorável, valores de R_L entre 0 e 1 indicam processo favorável e $R_L = 0$ caracteriza um processo de adsorção irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (8)$$

O modelo de Freundlich, por outro lado, descreve uma adsorção multicamada com distribuição de energia desigual sobre a superfície heterogênea, onde a capacidade de adsorção aumentará junto com o aumento da concentração de adsorvente (CHEN *et al.*, 2018). A expressão matemática do modelo está representada pela Equação 9.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), K_F a constante da isoterma de Freundlich (mg/g), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (L/mg) e $\frac{1}{n}$ é o fator de heterogeneidade (mg/L).

As constantes presentes no modelo de Freundlich, K_F e $1/n$, representam a capacidade e a intensidade da adsorção, respectivamente. Valores de $1/n$ menores que 0,5 demonstram que o adsorvato é facilmente adsorvido, enquanto valores de $1/n$ acima de 2 indicam que o adsorvato é dificilmente adsorvido (LIU *et al.*, 2013).

2.8. Azul de metileno

O azul de metileno (AM) é uma substância orgânica catiônica classificada como um corante reativo e considerado um composto modelo para a avaliação da adsorção de compostos orgânicos poluentes em materiais com capacidade adsorvente (HAMED *et al.*, 2014). Possui uma estrutura aromática heterocíclica e é um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil no tingimento de materiais como algodão, lã e seda, além de vislumbrar aplicações também nas áreas de química, física, biologia, aquarismo e psicultura (FRANCO *et al.*, 2017).

De acordo com Rawat (2018), ainda que as indústrias que empregam corantes em seus processos contribuam significativamente com a economia de um país, elas são responsáveis pela descarga imprudente de efluentes não tratados - ou tratados de maneira parcial - em corpos hídricos, tornando seu funcionamento sustentável um desafio do ponto de vista ambiental. Conforme aponta o autor, a poluição por corante corresponde a 1/5 da poluição

total de águas residuais do globo, sendo responsável pela liberação de aproximadamente 5 milhões de toneladas de corantes no meio ambiente.

Os métodos mais usuais de remoção de corantes de efluentes industriais são a oxidação biológica, a floculação, a precipitação química e a adsorção por carvão ativado (CHEN *et al.*, 2018). Por sua simplicidade e eficácia, o processo de adsorção é uma alternativa promissora para a remoção de corantes e compostos orgânicos de efluentes aquosos. O adsorvente tradicionalmente utilizado é o carvão ativado comercial, mas o seu custo elevado e a tecnologia de produção complicada limitam sua aplicação (FAN *et al.*, 2017). Adsorventes alternativos, como o biocarvão, produto resultante do processo de pirólise da biomassa lignocelulósica, têm sido bastante estudados para aplicações como biossorvente do corante azul de metileno (DING *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2017; MAHDI *et al.*, 2017; AHMED *et al.*, 2019). Estes materiais possuem características superficiais que lhes conferem grande potencial na utilização em processos de adsorção, além de serem geralmente produzidos com diversos tipos de resíduos agroindustriais, mitigando questões relacionadas à problemas ambientais e gerando valor as cadeias produtivas envolvidas (MAHDI *et al.*, 2017).

3 METODOLOGIA

3.1. Obtenção e preparo da biomassa

Os resíduos do processamento da acerola verde foram fornecidos pela empresa Duas Rodas Nordeste Indústria de Alimentos Ltda, localizada na cidade de Estância, no Estado de Sergipe. Os mesmos foram coletados logo após processamento, transportados para o Laboratório de Engenharia de Sistemas em Alimentos e Inovação (LeAL) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e mantidos refrigerados a -20 °C em freezer convencional. As etapas de classificação, lavagem e sanitização dos resíduos foram dispensadas, visto que estes pré-tratamentos já foram realizados na fábrica.

Os resíduos de acerola foram secos em três temperaturas (50, 75 e 100 °C), utilizando-se uma estufa de secagem com circulação e renovação de ar Tecnal (modelo TE-394/2), no Laboratório de Inovação em Secagem (LIS), com o objetivo de se verificar a influência da temperatura nas características físico-químicas do material. A cinética de secagem foi acompanhada até que a biomassa apresentasse peso constante. Após os processos de secagem, a biomassa residual seca foi moída para padronização de sua granulometria em um moinho de facas Tecnal do tipo Willye, modelo TE-650, sendo utilizadas as partículas com tamanho na faixa de 0,5-1 mm. Os pós secos foram armazenados em recipientes plásticos selados e mantidos em temperatura ambiente.

3.2. Caracterização da biomassa

Para a caracterização físico-química da biomassa, procedeu-se à análise química imediata, constituída pelas determinações dos teores de umidade, cinzas, matérias voláteis e carbono fixo, utilizando-se os procedimentos da Associação Americana de Testes e Materiais (ASTM). Também foi analisado o teor de lipídeos, pelo método de Goldfish (NIELSEN, 2010). Todas as análises foram realizadas em triplicata e as médias comparadas pelo teste de Tukey à significância de 5%.

4.3.1. Teor de umidade

O teor de umidade da biomassa seca e moída foi determinado pela metodologia ASTM D 3173-87 (2003). Pesou-se 2 g da amostra e procedeu-se aquecimento à 105 ± 5 °C em

estufa até a obtenção de um valor de massa constante. Para o cálculo da umidade, utilizou-se a Equação 10, onde m_i é o valor, em gramas, da massa de amostra utilizada inicialmente e m_v é o valor, em gramas, da massa de amostra após aquecimento.

$$Umidade (\%) = 100 \cdot \frac{m_i - m_v}{m_i} \quad (10)$$

4.3.2. Teor de matérias voláteis

O teor de matérias voláteis foi determinado através da metodologia ASTM D 3175-07 (2007). Pesou-se 1 g do resíduo de acerola seco e foi processado seu aquecimento em mufla à 800 ± 10 °C durante 8 min. Em seguida, a amostra foi retirada e resfriada em dessecador durante 60 min, sendo pesada e o TMV calculado através da Equação 11, onde m_i é o valor da amostra em gramas utilizada inicialmente e m_v é o valor em gramas da amostra após aquecimento.

$$TMV (\%) = 100 \cdot \frac{m_i - m_v}{m_i} \quad (11)$$

4.3.3. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado através da metodologia ASTM D 3174-04 (2004). Pesou-se 2 g da amostra em um cadinho de porcelana previamente tarado e aqueceu-se em mufla à 600 ± 10 °C durante 4 h, sendo CZ calculado pela Equação 12, onde m_i é o valor da amostra em gramas utilizada inicialmente e m_v é o valor em gramas da amostra após aquecimento.

$$CZ (\%) = 100 \cdot \frac{m_v}{m_i} \quad (12)$$

4.3.4. Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo (CF) pode ser calculado indiretamente, utilizando-se os teores de matérias voláteis (TMV) e o teor de cinzas (CZ), como mostra a Equação 13.

$$CF (\%) = 100 - (CZ + TMV) \quad (13)$$

Todas as análises da constituição química imediata foram realizadas em triplicata, admitindo-se um desvio padrão inferior a 1%.

4.3.5. Teor de lipídeos

O teor de lipídeos foi determinado através do método de Goldfish, utilizando-se éter de petróleo como solvente (NIELSEN, 2010). Pesou-se 1 g da amostra, acondicionando-se a massa de resíduo em cartucho de celulose acoplado a uma cesta metálica que foi imersa em balão de vidro previamente tarado contendo o solvente, onde se promoveu a extração contínua à quente, na temperatura de aproximadamente 120 °C durante 40 min. Após a evaporação, condensação e recuperação do éter, o balão foi acomodado em estufa à 105 ± 5 °C para eliminação completa do solvente, resfriado em dessecador e pesado, sendo o teor de lipídeos calculado através da Equação 14, onde m_f é o valor em gramas do extrato que restou no balão e m_i o valor em gramas da amostra aferida inicialmente.

$$\text{Lipídeos (\%)} = 100 \cdot \frac{m_f}{m_i} \quad (14)$$

4.3.6. Análise elementar e poder calorífico superior (PCS)

A análise elementar foi realizada em um analisador modelo CHN 628 da Leco para a quantificação do carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos no resíduo de acerola, pesando-se aproximadamente 50 mg da amostra em uma folha de estanho. O equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), temperatura do forno de 950 °C e temperatura do Afterburner de 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para melhor sensibilidade. O Sistema analisador foi calibrado com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% de H e 9,5% de N), se utilizando um intervalo de massa na faixa compreendida entre 10-200 mg (CARREGOSA, 2016). As análises foram realizadas em triplicata e o teor de oxigênio foi obtido por diferença a partir da Equação 15 (LAM *et al.*, 2016).

$$O (\%) = 100 - (\%C + \%H + \%N) \quad (15)$$

onde %C está relacionado ao teor de carbono, %H ao teor de hidrogênio e %N ao teor de nitrogênio.

O poder calorífico superior (PCS) foi estimado através da composição elementar, aplicando-se a Equação 16, proposta por Choi *et al.* (2014):

$$PCS (MJ/kg) = 0,2322. \%C + 0,7640. \%H + 0,1325. \%O - 0,4479 \quad (16)$$

4.3.7. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise composicional dos grupos funcionais da biomassa foi realizada utilizando-se FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) do fabricante Shimadzu, modelo IRPrestige-21. O espectro infravermelho da amostra foi medido na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As pastilhas de amostras foram preparadas utilizando-se brometo de potássio como agente dispersante, em uma concentração de 1-2% e, posteriormente, prensadas a 8 t/cm^2 .

4.3.8. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas para avaliação do comportamento térmico da biomassa residual foram realizadas em equipamento do fabricante NETZSCH, modelo STA 449 F1 JUPITER, mantendo-se atmosfera de gás nitrogênio (N_2) a um fluxo de 100 mL/min e utilizando-se aproximadamente 25 mg de amostra, aquecidas de 0 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C/min}$.

4.3.9. Análise de Extrativos

O teor de extrativos foi obtido de acordo com a metodologia analítica adaptada do NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), a partir da determinação de extrativos na biomassa (SLUITER *et al.*, 2005). Para a posterior quantificação de celulose e hemicelulose presentes no resíduo, análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Devido à limitação na quantidade de amostras que poderia ser enviada à Instituição, foi escolhida a realização de análises em triplicata da biomassa seca em apenas uma temperatura, selecionada através da avaliação de resultados obtidos por testes já descritos nesta seção de metodologia experimental.

Para a determinação do conteúdo de extrativos, pesou-se cerca de 2 g do resíduo seco em um cartucho previamente pesado. Posteriormente, submeteu-se o resíduo a um

procedimento de extração utilizando primeiramente água destilada à 120 °C e, em seguida, etanol a 80 °C, ambos durante o tempo de 4 h. Para este fim, empregou-se um extrator do fabricante Solab, modelo SL-202, com tubo previamente pesado. A utilização deste equipamento permite ganho de tempo em relação ao aparelho Soxhlet, visto o cartucho permanecer imerso no solvente durante todo o período. Logo após, o resíduo foi lavado com etanol, visando a remoção do excesso de extrativos, e levado para secagem em estufa convectiva a 105 °C durante 24 h. O teor de extrativos foi calculado pela Equação 17.

$$\text{Extrativos (\%)} = 100 \cdot \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (17)$$

onde m_i é a massa do cartucho mais amostra aferida inicialmente (g) e m_f a massa do cartucho mais amostra após a extração final com etanol (g).

4.3.10. Análise da composição lignocelulósica

Para a análise da composição lignocelulósica do resíduo de acerola também foi utilizada metodologia analítica adaptada do NREL a partir da determinação de carboidratos estruturais e lignina na biomassa (SLUITER *et al.*, 2012).

Primeiramente, foi executada uma hidrólise ácida do resíduo de acerola livre de extrativos. Foram pesadas 0,3 g da biomassa e transferidas para um Erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se logo em seguida 3,0 mL de ácido sulfúrico 72 % (v/v). O Erlenmeyer foi acondicionado em banho maria na temperatura de aproximadamente 30 °C durante 1 h, sendo realizada a agitação da mistura a cada 10 min com o emprego de um bastão de vidro. Posteriormente, foram adicionados 84 mL de água destilada, com o cuidado de se limpar o resíduo da mistura ácida que ficou no bastão. A solução resultante foi levada a uma autoclave e submetida a um tratamento térmico nas condições de 121 °C e 1 atm durante cerca de 1 h. Logo após este tempo, os sólidos foram separados do hidrolisado com o auxílio de papel de filtro previamente tarado. O hidrolisado foi filtrado utilizando-se uma membrana de 0,22 µm para a remoção de sólidos insolúveis remanescentes. As amostras foram mantidas em geladeira para sua conservação e posterior quantificação de lignina solúvel e carboidratos. O sólido retido no papel de filtro foi lavado em abundância com água destilada, seco em estufa a 105 °C durante 24 h e, em seguida, foi realizado procedimento para a determinação de cinzas,

de acordo com o método ASTM D 3174-04 (2004), quantificando-se o teor de lignina insolúvel (lignina Klason) presente na amostra através da Equação 18. Os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\text{Lignina insolúvel (\%)} = 100 \cdot \frac{m_{\text{sólido}} - m_{\text{cz}}}{m_{\text{resíduo}}} \quad (18)$$

onde $m_{\text{sólido}}$ é a massa de sólido retido no papel de filtro após hidrólise ácida (g), m_{cz} o teor de cinzas obtido após incineração em mufla (g) e $m_{\text{resíduo}}$ a massa de resíduo utilizada para o procedimento de hidrólise (g).

A quantidade de lignina solúvel foi aferida através de medida de absorbância em um espectrofotômetro UV-VIS em comprimento de onda de 240 nm (SLUITER *et al.*, 2012). O hidrolisado deve ser diluído de forma que o valor de absorbância permaneça na faixa entre 0,7 e 1.

Para a quantificação dos teores de celulose e hemicelulose, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) visando a identificação dos carboidratos estruturais e ácidos orgânicos contidos no hidrolisado do resíduo de acerola, de acordo com metodologia apresentada no trabalho de Oliveira Júnior (2018).

Para a determinação dos teores de glicose, xilose, arabinose, ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico, foi utilizado um cromatógrafo do fabricante Shimadzu (modelo LC-10ADVP) e coluna Shim-Pack SCR-101H (7,9 mm x 30 cm), operando a uma temperatura de 50 °C. A fase móvel isocrática empregada foi uma solução de ácido sulfúrico na concentração de 5,0 mM a uma vazão de 0,6 mL/min. O volume injetado na coluna foi de 20 µL e o tempo de corrida total igual a 30 min. Para a determinação dos teores de furfural e hidroximetilfurfural, foi utilizado o mesmo cromatógrafo com uma coluna e pré-coluna Shim-pack CLC-ODS 25 cm, operando a 25 °C. A fase móvel foi uma solução de ácido acético 1% e Acetonitrila na vazão de 1 mL/min. O detector foi um UV-VIS SPD-10 AV Vp com tempo de corrida total igual a 20 min e volume injetado também igual a 20 µL.

As concentrações de cada um dos componentes foram calculadas através de curvas de calibração que correlacionam as concentrações dos padrões preparados com as respectivas áreas obtidas nos cromatogramas (OLIVEIRA JÚNIOR, 2018). Os fatores de conversão

relativos aos compostos identificados estão expostos na Tabela 2 e os conteúdos de celulose e hemicelulose foram então determinados com o auxílio da Equação 19.

$$Celulose\ ou\ hemicelulose\ (\%) = V \cdot \frac{\sum f_i \cdot C_i}{m_{resíduo}} \quad (19)$$

onde V é o volume de água destilada utilizado na etapa da hidrólise ácida (L), f_i o fator de conversão relativo a cada polissacarídeo presente no hidrolisado, C_i a concentração do componente i (polissacarídeo) detectado no hidrolisado (g/L) e $m_{resíduo}$ a massa de resíduo utilizado no procedimento de hidrólise (g).

Tabela 2 - Fatores de conversão para cada um dos componentes presentes no hidrolisado

Componente	Fator de conversão
Celobiose	0,95
Glicose	0,90
Xilose	0,88
Arabinose	0,88
Ácido acético	0,72
HMF	1,29
Furfural	1,37

Fonte: Oliveira Junior (2018)

3.3. Experimentos de pirólise

Os ensaios ocorreram no laboratório do grupo de pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). A condição de secagem da biomassa foi escolhida com base nos resultados da caracterização do resíduo seco em diferentes temperaturas, sendo o mesmo apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Resíduo de acerola seco e moído

Fonte: Autoria própria

Os experimentos de pirólise do resíduo de acerola foram conduzidos em um reator do tipo cilindro rotativo modelo FRO 1100 (Figura 6), produzido e adaptado pela empresa ForteLab, com a adição de um condensador em material inoxidável para a recuperação do bio-óleo (4) e uma caixa receptora de sólidos na saída do reator para a coleta do biocarvão produzido (5). Estes reatores possuem como vantagem uma boa agitação de partículas em seu interior, garantidas pela rotação do equipamento, o que auxilia no processo de craqueamento térmico da biomassa (Silvestre *et al.*, 2018). O tubo cilíndrico possui uma capacidade de 2,2 L de material enquanto o sistema de recuperação de carvão tem 245 mm (altura) x 153 mm (largura) x 205 mm (comprimento) e apresenta capacidade de 7,7 L.



Figura 6 - Aparato experimental utilizado na execução das pirólises do resíduo de acerola

Fonte: Autoria própria

Uma descrição bastante detalhada do reator e das adaptações por qual este passou pode ser encontrada no trabalho de Carregosa (2016). O aparato consiste em um tubo cilíndrico com capacidade de 2,2 L, 75 mm de diâmetro x 500 mm de comprimento e inclinação ajustável, além de ser envolto por uma camada de material refratário onde se encontra o dispositivo elétrico que promove a transferência de calor necessária ao processo (3). A retorta do forno é de aço inoxidável 310 e o sistema possui controlador de temperatura com termopar. A potência do equipamento é cerca de 8000 W, voltagem de 220 V e corrente de 36 A, com alcance máximo de temperatura até 1100 °C.

O sistema de alimentação é composto por um silo cilíndrico e um vibrador horizontal (2), favorecendo o transporte do resíduo à entrada do reator, que utiliza nitrogênio gasoso como mantenedor da atmosfera inerte (1). A rotação do batedor é controlada visando a garantia de fluxo constante da biomassa alimentada no caminho reacional, podendo variar de 0 a 12 rpm. Retentores de teflon foram utilizados para a vedação das extremidades do reator, onde há conexões com a alimentação e evacuação dos produtos. Uma bomba de baixo vácuo (7) também foi utilizada para o direcionamento dos vapores pirolíticos até os condensadores resfriados com circulação de água a 8 °C (CARREGOSA, 2016). Uma representação mais detalhada das partes que compõem o reator pode ser visualizada através da Figura 7. Após passagem pelo sistema de condensadores em aço inox, os vapores ainda continuaram sendo carregados através de um sistema montado utilizando-se condensador de vidro e um kitassato (6) visando maximizar a recuperação de bio-óleo.

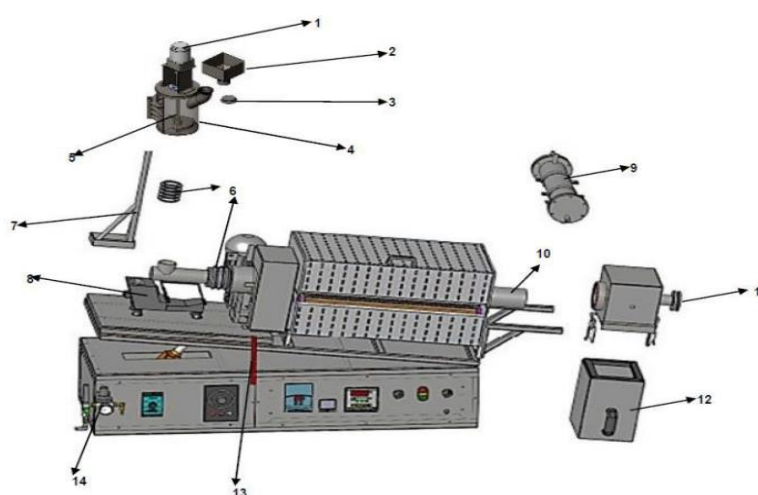


Figura 7 - Representação esquemática do reator forno rotativo FRO 1100

Fonte: Manual do usuário do forno rotativo FRO 1100

As partes do reator indicadas na Figura 7 correspondem a: (1) motor do batedor (2) alimentador do silo (3) tampa do batedor (4) silo (5) batedor (6) borracha de vedação (7) suporte do silo (8) vibrador (9) condensador (10) tubo (11) visor de queima (12) caixa receptora (13) régua graduada e (14) regulador de fluxo.

O resíduo foi pirolisado nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C, mantendo-se as seguintes variáveis constantes: vazão de alimentação da biomassa (25 g/min), rotação do leito (7,5 rpm), ângulo de inclinação (10°), fluxo de N₂ (5 L/min) e tempo total de processamento térmico igual a 20 min. Após o resfriamento do forno, os produtos sólidos e líquidos foram coletados para avaliação de seus rendimentos, calculados pelas Equações 20 a 22, onde m_{sf} e m_{lf} são as massas das frações sólida e líquida, respectivamente, e m_i a massa inicial utilizada. A quantidade de gás produzida foi aferida através de balanço de massa. Para a retirada do bio-óleo do sistema de condensação, foi utilizada eluição com tetrahydrofurano seguida de posterior rotaevaporação do solvente.

$$\text{Rendimento da fração sólida } R_s (\%) = 100 \cdot \frac{m_{sf}}{m_i} \quad (20)$$

$$\text{Rendimento da fração líquida } R_l (\%) = 100 \cdot \frac{m_{lf}}{m_i} \quad (21)$$

$$\text{Rendimento da fração gasosa } R_g (\%) = 100 - (R_s + R_l) \quad (22)$$

Os biocarvões foram lavados utilizando-se solução de HCl 1 mol/L em um sistema de agitação durante 10 min, secos em estufa à 105 °C e posteriormente armazenados em potes plásticos devidamente identificados. Os bio-óleos obtidos após a rotaevaporação do tetrahydrofurano foram armazenados em vials de 40 mL e passaram por processo de secagem em atmosfera de nitrogênio gasoso para a eliminação de resquícios do solvente de eluição.

3.4. Caracterização do biocarvão

3.4.1. Análise imediata

Os teores de umidade, matérias voláteis, cinzas e carbono fixo foram determinados pelas normas da ASTM, já apresentadas no tópico relacionado à caracterização da biomassa.

3.4.2. Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH dos biocarvões foi aferido com o auxílio de um pHmetro digital Tecnal (modelo TEC-5) na proporção sólido/água de 1:5, sendo agitados durante 30 min (ZHAO *et al.*, 2017).

3.4.3. Análise elementar e poder calorífico superior (PCS)

A análise elementar e o poder calorífico superior (PCS) também foram estimados de maneira análoga à realizada para o resíduo de acerola seco. A distribuição de alguns elementos químicos presentes nas amostras também foi investigada por intermédio de espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS com faixa de análise variando entre os átomos Na-Sc (15 kV) e Ti-U (50 kV).

3.4.4. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi obtido em equipamento do fabricante Shimadzu, modelo IRPrestige-21. Os grupos funcionais de superfície foram identificados na faixa de 400-4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

3.4.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada em equipamento da marca Shimadzu (modelo TGA-50). Foram pesados aproximadamente 5 mg de biocarvão e aquecidos de 25 a 900 °C, com taxa de 10 °C/min em atmosfera inerte promovida por um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

3.4.6. Análise de adsorção de nitrogênio

As análises de área superficial e porosidade foram realizadas utilizando-se as isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o método de Barrett-Joyner-Halenda, respectivamente. O equipamento utilizado foi um analisador do fabricante Quantachrome, modelo NOVA 1200e. Os métodos são baseados na quantificação de nitrogênio adsorvido em diferentes pressões relativas. Foram utilizadas 0,05 g de amostra e temperatura de degaseificação no equipamento de 150 °C por um período de 2 h.

3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos biocarvões foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se microscópio do fabricante HITACHI, modelo TM3000, operando sob condição de alto vácuo e aceleração do feixe de elétrons igual a 15 kV. Os biocarvões foram previamente metalizados através da deposição de ouro à vácuo, durante 5 min, em um metalizador do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk V.

3.4.8. Análise de pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), 10 mL de solução do corante azul de metileno na concentração de 100 ppm foi adicionado a um frasco de vidro contendo 0,1 g de amostra do biocarvão produzido na respectiva temperatura de pirólise. O pH inicial da solução corante foi medido anteriormente (pH_{antes}) e o frasco foi posto para agitação à 70 rpm em um agitador mecânico Kline do fabricante Novatecnica (modelo NT 150), em temperatura ambiente até o sistema atingir o equilíbrio. Logo após, o pH final do sobrenadante foi aferido utilizando-se um pHmetro digital e uma curva foi traçada plotando-se os dados de (pH_{Antes} – pH_{depois})x(pH_{antes}), sendo o pH_{PCZ} o valor onde a diferença de pH antes e após a adsorção se torna nula.

3.5. Caracterização do bio-óleo

Para a caracterização do bio-óleo, também foram realizadas análise elementar e FTIR. O poder calorífico superior para os bio-óleos foi estimado pela Equação 23, proposta por Ates e Isikdag (2008).

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = (338,2. \%C + 1442,8. (\%H - \% \frac{O}{8})) * (0,001) \quad (23)$$

Para a análise cromatográfica, foi adotada a metodologia experimental apresentada no trabalho de Carregosa (2016). As amostras de bio-óleo produzidas foram diluídas na concentração de 10 mg/mL em um frasco vial com o uso do solvente tetrahidrofurano e, logo em seguida, alíquotas de 100 µL foram posteriormente derivatizadas adicionando-se mais 100 µL de N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), sendo a mistura homogeneizada em vortex e mantida a 60 °C durante 30 min. As soluções subsequentes foram injetadas no

cromatógrafo em fase gasosa (Shimadzu – Quioto, Japão), modelo GC-2010Plus acoplado ao espectrômetro de massas modelo TQ-8040, injetor AOC5000Plus e a separação cromatográfica realizada por coluna capilar SLB – 5MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 μ m; Supelco, EUA). A programação de temperatura incluiu aquecimento a 50 °C no tempo de 5 min e, logo após, aquecimento até 280 °C em uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nesta condição final por mais 7 min. O volume injetado foi de 1 μ L no modo de divisão 1:20. A temperatura do injetor foi de 250 °C e na linha de transferência igual a 280 °C. O gás de arraste utilizado foi Hélio (5.0) na vazão de 1 mL/min, modo de ionização por elétrons igual operando a 70 eV e tempo total de análise igual a 35 min. Os dados foram adquiridos no modo de varredura com faixa de m/z de 50 a 550 Da e corte do solvente feito a 9 min.

3.6. Experimentos de adsorção

Experimentos de adsorção em batelada foram realizados com o objetivo de se verificar o potencial dos biocarvões produzidos a partir do resíduo de acerola como material adsorvente do corante azul de metileno (AM). Os testes foram realizados no Laboratório Integrado de Fenômenos de Transporte (LIFT) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O corante utilizado foi o AM hidratado ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$), do fabricante NEON. Primeiramente, foi produzida a solução-estoque de AM na concentração de 1000 mg/L e construída a respectiva curva analítica de calibração, diluindo-se esta solução em baixas concentrações afim de se alcançarem os limites de detecção pela técnica de espectrofotometria na região UV-VIS ($\lambda = 660$ nm). As leituras de absorbância foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS do fabricante LGI Scientific, modelo LGI-VS-721N.

Posteriormente, avaliou-se a influência do pH do meio através da realização de ensaios adicionando-se 10 mL de uma solução 100 mg/L de AM em frascos de vidro contendo 0,1 g de cada biocarvão produzido. Foram utilizadas soluções de HCl e NaOH (ambas na concentração de 0,1 mol/L) para o ajuste do pH, que variou de 2 a 9. Os frascos foram mantidos em agitação à 70 rpm em um agitador mecânico Kline do fabricante Novatecnica (modelo NT 150), em temperatura ambiente até o sistema atingir o equilíbrio.

Em seguida os experimentos de adsorção em batelada foram executados com a adição de 10 mL da solução de AM nas concentrações iniciais de 100, 250, 500, 750 e 1000 mg/L em frascos contendo 0,1 g dos biocarvões produzidos nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C.

Os biocarvões foram mantidos em contato com as soluções de corante nos tempos de 0,5, 5, 10, 15 e 30 min em aparato de agitação anteriormente descrito, para uma rápida verificação de sua capacidade adsorvente. Optou-se pela utilização de menores faixas de tempo para este estudo, visto que em testes preliminares foi constatado que o sistema atinge rapidamente o estado de equilíbrio cinético. Após o término da adsorção, a mistura foi filtrada em papel de filtro quantitativo e alíquotas variando de 0,1 a 2 mL (conforme concentração da solução corante utilizada) foram retiradas do filtrado e diluídas com água destilada para a posterior leitura de absorbância no espectrofotômetro. As concentrações finais da solução de AM após o processo de adsorção foram determinadas através da curva analítica de calibração, multiplicando-se o valor de absorbância aferido pelo fator de diluição adequado.

Para o estudo da cinética de adsorção, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Já para a avaliação das isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e de Freundlich foram testados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da biomassa

4.1.1. Caracterização físico-química

A análise química imediata dos resíduos, dos teores de lipídeos e da composição lignocelulósica da biomassa seca a 50 °C é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização físico-química do resíduo de acerola seco a diferentes temperaturas

Característica	Temperatura de secagem		
	50 °C	75 °C	100 °C
Umidade (%)	6,86 ± 0,37 ^a	5,60 ± 0,36 ^b	4,80 ± 0,49 ^b
Cinzas (%)	2,65 ± 0,24 ^a	2,67 ± 0,27 ^a	2,66 ± 0,30 ^a
Matérias voláteis (%)	79,74 ± 0,76 ^a	77,00 ± 0,88 ^b	75,36 ± 0,59 ^b
Carbono fixo (%)	17,61 ± 0,76 ^b	20,33 ± 0,88 ^a	21,98 ± 0,59 ^a
Lipídeos (%)	5,72 ± 0,30 ^a	5,99 ± 0,32 ^a	6,08 ± 0,30 ^a
Celulose (%)	30,37 ± 0,11	-	-
Hemicelulose (%)	19,95 ± 0,66	-	-
Lignina (%)	18,10 ± 0,43	-	-
Extrativos (%)	9,83 ± 0,20	-	-

As diferentes letras em cada linha expressam que as amostras foram significativamente diferentes (p<0,05)

Os resultados mostram que, ao nível de 95% de confiança, a secagem a 50 °C apresenta diferenças significativas nos teores de umidade, de matérias voláteis e de carbono fixo. Em função deste resultado, buscou-se tratar cada medida em separado.

Além da diferença significativa apresentada no teste de Tukey, é possível verificar um decréscimo da umidade com o aumento da temperatura de secagem. Resultados com tendência semelhante também foram alcançados em trabalho com fermentação semissólida do resíduo de acerola (ABUD; NARAIN, 2018). Este comportamento se explica pelo fato de que, com o aumento do gradiente de temperatura, ocorre um acréscimo na taxa de transferência de calor entre o resíduo e o ar de secagem, proporcionando uma maior evaporação da quantidade de água agregada ao material.

Teores de umidade inferiores a 10% são ideais para o processo de pirólise da biomassa, pois percentuais maiores acarretam em diminuição da taxa de aquecimento, visto que uma parte do calor suprido ao material a ser pirolisado será utilizada para a remoção da água, tornando-se mais difícil atingir a ignição por levar mais tempo para se atingir a temperatura de trabalho (BRAGA *et al.*, 2013). Maiores teores de umidade na alimentação

também resultam em um bio-óleo com maior quantidade de água, sendo que existe um limite de tolerabilidade até a ocorrência de separação de fases, o que pode comprometer a qualidade deste produto (BRIDGWATER, 2012). Também foi relatado que altos teores de umidade levam à formação de alcatrão durante o processo pirolítico, reduzindo a formação do biocarvão, aconselhando-se a utilização da secagem mecânica como processo para adequação do teor de umidade presente na biomassa (TRIPATHI *et al.*, 2016). O resíduo de acerola seco à temperatura de 100 °C apresentou a menor quantidade de umidade associada ($4,80\% \pm 0,49$), mas as demais temperaturas também mostraram resultados dentro do limite recomendado.

Os teores de cinzas não apresentaram diferença significativa entre si, mantendo-se praticamente constantes para as três temperaturas de secagem do resíduo. Os baixos teores, praticamente iguais para as três temperaturas analisadas, sugerem a vantagem na utilização desta biomassa para seu reaproveitamento por meio termoquímico.

As cinzas são compostas pelo resíduo mineral resultante da incineração completa dos componentes inflamáveis da biomassa. Este teor de minerais pode interferir nos rendimentos e características dos produtos de pirólise devido à alteração catalítica das rotas reacionais. Assim, maiores rendimentos de bio-óleo podem ser obtidos para biomassas com menores teores de cinzas (BRIDGWATER, 2012). Adicionalmente, também foram enumerados problemas associados à pirólise de biomassa com elevados teores de cinzas, tais como comportamentos de aglomeração e incrustação destes compostos, o que pode levar a danos no sistema reacional devido à corrosão, dificuldades na operacionalização do processo, influência na taxa de pirólise e baixo rendimento de produtos devido à formação de escória, conduzindo a uma menor eficiência energética e consequente aumento dos custos de processamento (BRAGA *et al.*, 2013). A recomendação para o processo de pirólise rápida é de que o teor de cinzas presente na biomassa deve ser inferior a 15% em peso, visando assegurar a efetividade da operação e produtos ricos em energia. Tröger *et al.* (2013), em trabalho com cinco biomassas distintas, dentre elas palha de girassol e de milho, obtiveram maiores rendimentos de biocarvão e gás, em detrimento do bio-óleo, devido ao favorecimento de componentes cataliticamente ativos presentes nas cinzas, como potássio, sódio, cálcio e magnésio. Nesta perspectiva, o resíduo estudado neste trabalho está dentro do limite aceitável para sua utilização como biomassa em processo de pirólise.

Pode-se constatar uma relação inversa entre os teores de matérias voláteis e os números obtidos para o carbono fixo dos resíduos de acerola secos, evidenciando-se o efeito da temperatura de secagem sobre as caracterizações. O teor de matérias voláteis do resíduo seco a 50 °C apresentou diferença significativa em relação às temperaturas de 75 e 100 °C, comportamento semelhante exibido pelo teor de carbono fixo.

O resíduo de acerola seco nas três temperaturas apresentou uma alta quantidade de matérias voláteis (74-81%), que se define como a quantidade de substâncias que apresentam tendência a se vaporizar quando encontram condições adequadas. Neste caso, não se considera a água como composto a ser contabilizado na quantidade total de voláteis, visto que esta já foi removida e quantificada pela análise de umidade em etapa anterior. É mencionado que um maior teor de matérias voláteis na biomassa favorece a reatividade e uma maior produção de combustível líquido, devido à consequente condensação (ABNISA; WANDAUD, 2014). Para a seleção de bons materiais para a produção de biocombustíveis através de conversão termoquímica, o teor de matéria volátil é, então, um dos parâmetros de significativa importância para a maximização de rendimentos líquidos, o que fundamenta a utilização do resíduo proveniente do beneficiamento da acerola.

O resíduo de acerola seco à temperatura de 50 °C apresentou o maior teor de matérias voláteis ($79,74\% \pm 0,76$), indicando que a mesma é a alternativa de melhor escolha se o objetivo da pirólise for maior rendimento de bio-óleo. O material seco à temperatura de 100 °C apresentou a melhor proporção de carbono fixo ($21,98\% \pm 0,59$), condição ideal para a produção de maiores rendimentos de biocarvão, mais eficientes e estáveis, devendo ser feita uma análise térmica envolvendo os custos energéticos do processo se comparados com os resultados obtidos à 75 °C, visto que as médias dos resultados não diferiram significativamente entre si. Junto a esta análise realizada, também é importante o ajuste e definição dos parâmetros de processo, como o tipo de pirólise a ser escolhida para o reaproveitamento desta biomassa. A pirólise lenta, caracterizada por baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, favorece a formação de produtos sólidos como o biocarvão. Já a pirólise classificada como rápida, aonde se empregam altas taxas de aquecimento, aliadas a um baixo tempo de processamento, promovem maiores rendimentos de produtos líquidos como o bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

O teor de carbono fixo é uma informação importante advinda da caracterização da biomassa, uma vez que é a porção mais resistente que permanece no biocarvão após a pirólise,

onde maiores teores aumentam o seu rendimento e conferem melhor estabilidade térmica, refletindo em uma maior permanência do biocarvão no solo em suas aplicações como fertilizante e condicionante. Na quantificação dos teores de carbono fixo em algumas biomassas regionais, foram encontradas quantidades de 22,12% para casca de café e 19,51% para biomassa de eucalipto, próximas ao resíduo de acerola estudado neste trabalho (VEIGA *et al.*, 2018).

Além de não apresentarem diferença significativa no teste de Tukey, observa-se um leve aumento do teor de lipídeos, parte dos compostos extrativos que compõem a biomassa, com o aumento da temperatura de secagem.

Este suave aumento de concentração provavelmente se deu pela maior remoção de umidade com a elevação da temperatura durante o tratamento térmico. Em trabalho com pirólise de biomassas oleaginosas foi descrito que, na temperatura pirolítica de 415 °C, o teor total de lipídeos contido na biomassa foi quase que praticamente recuperado para o bio-óleo, enquanto à temperatura de 550 °C houve a recuperação de um teor de 90% (URBAN *et al.*, 2017). Neste último trabalho, foi relatado que a alta recuperação lipídica indicou que os bio-óleos resultantes de biomassa retêm os glicerídeos densos em energia ou produtos de degradação primária, como ácidos gordos, e a análise cromatográfica do bio-óleo mostrou que a fração lipídica era composta majoritariamente por triglicerídeos, diglicerídeos, ácido oleico, ácido palmítico e oleamida, indicando que a pirólise demonstra recuperar efetivamente os lipídeos contidos na biomassa. A presença de lipídeos também contribui para o elevado conteúdo energético do bio-óleo produzido a partir da pirólise de grãos secos provenientes do destilador de cevada fermentada, onde a análise lipídica dos grãos resultou em um teor relativamente alto, de aproximadamente 6% (MULLEN *et al.*, 2010). Estes valores estão bem próximos aos encontrados para o resíduo de acerola apresentado neste estudo, indicando que um bio-óleo produzido a partir da pirólise desta biomassa tenderá a apresentar uma boa qualidade energética devido à recuperação efetiva dos compostos lipídicos.

Os resultados da composição lignocelulósica mostram que o resíduo de acerola é composto principalmente por celulose ($30,37\% \pm 0,11$), seguida de hemicelulose ($19,95\% \pm 0,66$) e lignina ($18,10\% \pm 0,43$). O conteúdo de lignina quantificado incluiu apenas o percentual referente à lignina insolúvel, visto que não foi detectada lignina solúvel através da técnica de espectrofotometria UV-VIS (absorbância = $0,263 \pm 0,03$). O teor de extrativos obtido foi igual a $9,83\% \pm 0,20$. Em biomassas lignocelulósicas, as maiores quantidades de

compostos volatilizados se devem à degradação térmica da hemicelulose e da celulose presentes na estrutura composicional do material, com a celulose sendo o principal componente responsável no acréscimo do rendimento de bio-óleo (ZHAO *et al.*, 2017). Para as biomassas que apresentam maior conteúdo de lignina, molécula composta por anéis aromáticos com vários ramos e que se decompõe em uma ampla faixa de temperaturas, há baixa taxa de perda de massa, tornando os rendimentos de biocarvão favorecidos (ABNISA; WAN DAUD, 2014).

A composição lignocelulósica varia bastante entre diferentes tipos de biomassa. Em seu estudo de caracterização do resíduo composto por sementes de mangaba visando a pirólise deste material, Santos *et al.* (2015) encontraram valores de 17,07, 22,57 e 10,16% para os conteúdos de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Já no trabalho de Oliveira Júnior (2018), foram encontrados valores de 21,02, 11,50 e 45,84% para os teores dos polímeros anteriormente citados, em biomassa do pedúnculo do caju.

4.1.2. Análise elementar e poder calorífico superior (PCS)

Os resultados da análise elementar e do poder calorífico superior (PCS) para o resíduo de acerola seco a 50, 75 e 100 °C são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise elementar e PCS do resíduo de acerola seco a diferentes temperaturas

Característica	Temperatura de secagem		
	50 °C	75 °C	100 °C
C (%)	42,77 ± 0,13 ^a	43,15 ± 0,10 ^b	43,14 ± 0,14 ^b
H (%)	6,36 ± 0,29 ^a	6,36 ± 0,12 ^a	6,37 ± 0,22 ^a
N (%)	1,59 ± 0,33 ^a	1,64 ± 0,16 ^a	1,61 ± 0,25 ^a
O (%) [*]	49,28 ± 0,66 ^a	48,86 ± 0,19 ^a	48,87 ± 0,46 ^a
PCS (MJ/kg)	20,87 ± 0,14 ^a	20,9 ± 0,05 ^a	20,92 ± 0,11 ^a

As diferentes letras em cada linha expressam diferença significativa entre as amostras (p < 0,05)

^{*}Calculado por diferença, desconsiderando os valores de cinzas

Os resultados mostram que o carbono e o oxigênio são os principais elementos constituintes no resíduo do fruto, ao mesmo tempo que o hidrogênio e o nitrogênio foram encontrados em baixa concentração. A biomassa residual apresentou um teor considerável de carbono, o que aumenta o seu potencial para ser reaproveitada e recuperada na forma de biocarvão (LAM *et al.*, 2016). Também se pode afirmar, através do teste de Tukey, que o único elemento que apresentou diferença significativa em sua concentração com a aplicação

do processo de secagem foi o carbono, para o resíduo seco a 50 °C, se comparado aos resíduos secos nas demais temperaturas. Este resultado é confirmado através da análise imediata, que mostrou que o material processado a 50 °C possui um menor teor de carbono fixo em relação aos outros dois tratamentos. O alto teor de oxigênio nas amostras pode ser atribuído à grande quantidade de compostos oxigenados presentes, tais como álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, identificados pela análise FTIR. Os altos valores de poder calorífico superior para o resíduo de acerola reforçam a justificativa de seu potencial para a produção de combustíveis renováveis, apresentando valores superiores a biomassas lignocelulósicas como serragem de madeira de pinho (19,88 MJ/kg), caule de samambaia (17,99 MJ/kg), talo de trigo (16,10 MJ/kg) e bagaço de cana (17,98 MJ/kg) (CHEN *et al.*, 2015). Não foram encontrados dados na literatura relativos à composição elementar do resíduo da acerola.

4.1.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para o resíduo de acerola nas três temperaturas de secagem estão representados na Figura 8.

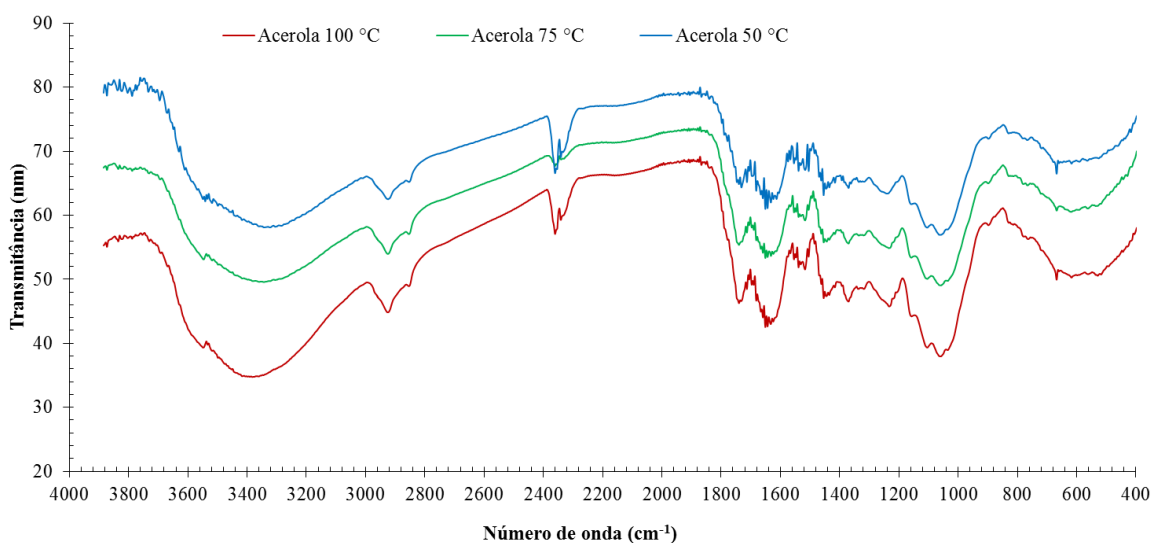


Figura 8 - Espectro no infravermelho do resíduo de acerola seco a diferentes temperaturas

É possível observar que o tratamento térmico não provocou mudanças na estrutura composicional da biomassa, visto a similaridade dos perfis espectrais em relação às principais bandas presentes. A banda larga em 3400 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento do

grupo O–H, indicando a presença de álcoois, fenóis e ácidos, enquanto os picos localizados em 2927 e 2850 cm^{-1} se referem à vibração de estiramento assimétrica e simétrica, respectivamente, de compostos contendo C–H₂ (SOUZA *et al.*, 2018). A banda localizada em número de onda próximo a 2360 cm^{-1} está relacionada ao CO₂ contido no ar ambiente e os picos de transmitância mostrados entre 1700 e 1750 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento C=O de compostos carbonílicos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, sendo, também, um indicador da presença de compostos hemicelulósicos onde a carbonila é provavelmente originária de fragmentos de ésteres metílicos (CH₃–COO) (LAM *et al.*, 2016). Ainda de acordo com Lam *et al.* (2016), isto sugere que os ácidos carboxílicos detectados nesta faixa de estiramento do grupo C=O contêm compostos de ésteres metílicos de ácidos gordos, o que é favorável, visto que estes compostos podem ser convertidos e recuperados para utilização como biocombustíveis. A umidade residual também foi detectada pelo pico na região de 1640 cm^{-1} através do dobramento O–H, ao mesmo tempo que a presença de ligações C=C de compostos aromáticos e alcenos pode ser evidenciada pelos picos entre 1450 e 1530 cm^{-1} , estes últimos associados às características da lignina (CHEN *et al.*, 2019). A banda em 1373 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de vibração do grupo N–H emitido por alguns compostos aromáticos (SILVA *et al.*, 2018). Aminas alifáticas C–N foram detectadas em número de onda próximo a 1230 cm^{-1} (NANDA *et al.*, 2016) e algumas bandas espectrais relacionadas a cadeia celulósica também foram identificadas, incluindo 1164 cm^{-1} (estiramento anti-simétrico C–O), 1110 cm^{-1} (estiramento C–C ou C–O), e 1060 cm^{-1} (vibração de estiramento do anel de piranose C–O–C) (MOHAMED *et al.*, 2015). Picos abaixo de 800 cm^{-1} são característicos de bioligantes contendo nitrogênio (MUÑOZ *et al.*, 2015). Estes dados confirmam a natureza lignocelulósica do resíduo de acerola e seu potencial uso como matéria-prima para o processo de pirólise.

4.1.4. Análise termogravimétrica

A Figura 9 mostra as curvas das análises termogravimétrica (TG) e a derivada da curva (DTG) para o resíduo de acerola nas três temperaturas de secagem estudadas. A análise termogravimétrica tem sido bastante utilizada na obtenção de parâmetros cinéticos e mecanismos termoquímicos de conversão da biomassa durante o processo de pirólise, sendo estas informações úteis para a otimização da operação e o projeto de reatores (GOGOI *et al.*, 2018).

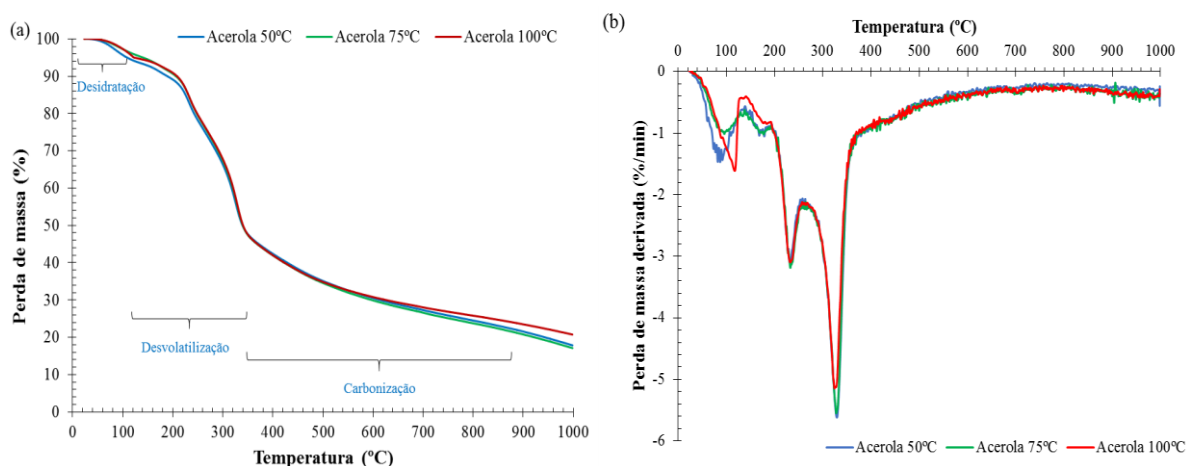


Figura 9 - TG (a) e DTG (b) do resíduo de acerola seco à diferentes temperaturas

As curvas TG exibiram padrão de comportamento similar para todas as temperaturas, sendo possível identificar, com o auxílio da DTG, 4 regiões de perda de massa neste estudo. Na primeira região (20 a 130 °C) ocorreu a desidratação da biomassa com a remoção de água na forma de umidade residual, faixa onde ocorreram as divergências mais significantes nas intensidades dos picos, devido aos teores decrescentes de umidade ocasionados pelo aumento da temperatura de secagem, confirmando o efeito desta variável. Dentro da segunda região (130 a 190 °C) iniciou-se o processo de desvolatilização da biomassa, com a liberação de alguns voláteis leves. A hemicelulose é o componente estrutural da biomassa de menor estabilidade térmica, decompondo-se na faixa de 180 a 340 °C, enquanto a celulose se decompõe de 230 a 450 °C. Já a lignina, por ser mais estável termicamente, continua a se decompor em temperaturas superiores a 500 °C (MISHRA; MOHANTY, 2018). Na terceira região (190 a 350 °C), continuando o processo de desvolatilização, foram observadas as maiores taxas de perda de massa para o resíduo de acerola devido à degradação da hemicelulose e celulose, com seus picos respectivamente por volta de 230 e 330 °C. Nesta última temperatura, o resíduo seco à 50 °C apresentou, mesmo que de forma bastante sutil, uma maior taxa de degradação térmica (5,6 %/min) em relação às demais temperaturas devido ao seu mais elevado teor de matérias voláteis, tendência esperada através da análise imediata. A partir de 350 °C iniciou-se a quarta região, caracterizada principalmente pela diminuição gradual na perda de massa devido à decomposição lenta da lignina remanescente (SALEMA *et al.*, 2019).

4.2. Distribuição de produtos de pirólise

As pirólises foram realizadas sob diferentes condições de temperatura, com todos os ensaios apresentando a formação de produtos nas fases sólida, líquida e gasosa, de acordo com rendimentos mostrados na Tabela 5. Através da Figura 10 é possível a visualização dos biocarvões produzidos. A literatura em geral comumente faz referência ao produto líquido da pirólise como bio-óleo, porém é de conhecimento que a fase líquida gerada é composta pela mistura entre o extrato ácido aquoso e a fração orgânica, sendo esta última chamada de bio-óleo neste trabalho.

Tabela 5 - Rendimentos dos produtos de pirólise

Temperatura (°C)	Rendimentos (%)			
	Fração sólida	Fração aquosa	Fração orgânica	Fração gasosa
300	86,2	11,4	0,0	2,4
400	64,2	29,6	1,0	5,2
500	30,6	37,8	7,6	24
600	28,6	26,8	7,6	37



Figura 10 - Biocarvões produzidos a 300 °C (a) 400 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d)

Os resultados obtidos mostram que o máximo rendimento do produto na fase sólida foi de 86,2% na condição de 300 °C e caiu progressivamente com o aumento da temperatura para 28,6% em 600 °C. Comportamento oposto foi exibido pelo rendimento da fração gasosa, que aumentou de 2,4% em 300 °C para 37% na temperatura de 600 °C. Com o aumento da temperatura, mais energia térmica é fornecida, favorecendo a desvolatilização da matéria orgânica que compõe a estrutura da biomassa e aumentando os rendimentos dos produtos líquidos e gasosos em detrimento do produto sólido (BRIDGWATER, 2012).

O rendimento da fração aquosa aumentou de 11,4% em 300 °C para 37,8% em 500 °C, reduzindo o seu percentual para 26,8% com o aumento adicional da temperatura para 600 °C. O máximo rendimento da fração líquida total foi de 45,4% na temperatura de 500 °C,

reduzido para 34,4% quando o resíduo foi pirolisado em 600 °C. Não houve produção significativa de bio-óleo que pudesse ser quantificada na temperatura de 300 °C devido à insuficiência de energia necessária para a quebra das ligações poliméricas, aumentando sua geração para 1% com o acréscimo da temperatura para 400 °C e alcançando a proporção máxima de 7,6% em 500 °C, mantendo-se este rendimento constante com a elevação até 600 °C. Os rendimentos dos produtos líquidos alcançam maiores patamares com a elevação da temperatura de processo, com valores máximos em torno de 500 °C. Com o aumento da quantidade de calor fornecida, maiores proporções de gases foram geradas devido às reações secundárias de craqueamento térmico (KAN *et al.*, 2016).

Uma tendência similar é reportada por diversos autores em seus trabalhos. Garg *et al.* (2016), por exemplo, pirolisaram sementes de acácia nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C, verificando que o rendimento da fração sólida cai de 21% em 400 °C para 12% a 700 °C, enquanto o rendimento total da fração líquida aumenta de 47% em 400 °C para 49% em 500 °C, declinando para aproximadamente 39% com a elevação da temperatura para 700 °C. Já as quantidades produzidas de gases não condensáveis aumentam de 32 para 48% nesta mesma faixa de temperatura.

Neste presente trabalho também se esperava uma redução do percentual obtido de bio-óleo com o aumento da temperatura de 500 para 600 °C visto a diminuição na quantidade de fração aquosa. Todavia, erros experimentais associados à eluição da fração orgânica do sistema de condensação e à rotaevaporação do tetrahydrofurano podem ter contribuído para o resultado alcançado. Paralelamente, há de se observar que cada tipo de biomassa apresenta uma distribuição de produtos pirolíticos distinta, tendo em vista que possuem composições lignocelulósicas variadas (TRIPHATHI *et al.*, 2016).

4.3. Caracterização do biocarvão

4.3.1. Análise imediata, composição elementar e pH

A análise imediata, bem como a composição elementar dos biocarvões, pH e algumas das principais relações molares utilizadas para a sua caracterização, estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise elementar, pH e PCS dos biocarvões produzidos à diferentes temperaturas

		Biomassa	BC300	BC400	BC500	BC600
Análise imediata	Umidade (%)	6,86 ± 0,37 ^a	2,93% ± 0,97 ^b	2,17 ± 0,34 ^b	0,95 ± 0,13 ^c	0,82 ± 0,58 ^c
	Matéria volátil (%)	79,74 ± 0,76 ^a	66,91 ± 1,89 ^b	58,11 ± 0,24 ^c	37,66 ± 1,14 ^d	18,84 ± 1,33 ^e
	Carbono Fixo (%)	17,61 ± 0,76 ^a	29,69 ± 1,89 ^b	37,78 ± 0,24 ^c	53,75 ± 1,14 ^d	72,11 ± 1,33 ^e
	Cinzas (%)	2,65 ± 0,24 ^a	3,40 ± 0,22 ^b	4,11 ± 0,19 ^c	8,59 ± 0,24 ^d	9,05 ± 0,28 ^e
	pH	3,81	4,30	5,54	8,88	9,42
Análise elementar	C (%)	42,77	48,56	56,16	72,14	74,11
	H (%)	6,36	6,12	5,32	3,81	3,73
	N (%)	1,59	1,36	2,00	3,20	2,20
	O (%)	49,28	43,96	36,52	20,84	19,96
	O/C	1,15	0,91	0,65	0,29	0,27
	H/C	0,15	0,13	0,09	0,05	0,05
	(O+N)/C	1,19	0,93	0,69	0,33	0,30
	PCS (MJ.kg⁻¹)	20,87	21,32	21,50	21,98	22,25

As diferentes letras em cada linha expressam que as amostras foram significativamente diferentes (p<0,05)

*Calculado por diferença, desconsiderando os valores de cinzas.

O conteúdo de umidade nos biocarvões apresentou comportamento decrescente, diminuindo de 2,93% ± 0,29 em 300 °C para 0,82% ± 0,58 na temperatura de 600 °C, apontando que a pirólise promove reações de desidratação que se intensificam com o acréscimo da temperatura. Já os teores de matérias voláteis caem de 66,91% ± 1,89 no biocarvão produzido a 300 °C para 18,84% ± 1,33 no biocarvão produzido a 600 °C, sendo esta queda coerente com a observada nos rendimentos. O conteúdo de carbono fixo aumentou de 29,69% ± 1,89 para 72,11% ± 1,33 nesta mesma faixa de temperatura. Estes resultados são consistentes com os obtidos por pesquisas anteriores (AHMAD *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017) e demonstram que o aumento da temperatura de pirólise promove o craqueamento adicional das frações voláteis em líquidos e gases de baixo peso molecular, em detrimento do biocarvão (ZHAO *et al.*, 2017). Também foi verificado um acréscimo no percentual de cinzas, comprovando uma concentração do teor de matéria inorgânica, e corroborado pela análise de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (Tabela 3), sugerindo que biocarvões produzidos em maiores temperaturas promovem um efeito sustentável no aumento de matéria orgânica e de micronutrientes para o solo (YUAN *et al.*, 2015).

Os resultados da análise elementar mostram que, conforme há o aumento na temperatura de pirólise de 300 para 600 °C, ocorre um acréscimo significativo no teor de carbono (48,56% para 74,11%) acompanhado de uma redução nos teores de hidrogênio e oxigênio (6,12% para 3,73% e 43,96% para 19,96%, respectivamente). Esta tendência

também é verificada nos trabalhos citados anteriormente e caracterizam a pirólise como sendo um processo que envolve reações de desidratação, descarboxilação e condensação (SHARMA *et al.*, 2015). Também foi observado um decréscimo em todas as relações molares calculadas com o aumento da temperatura. A diminuição da relação H/C sugere um aumento na aromaticidade dos biocarvões, resultando em materiais com maior estabilidade, enquanto o decréscimo na relação O/C indica um aumento no grau de maturidade, levando a biocarvões com maior tempo de meia-vida (YUAN *et al.*, 2015). A relação O/C ainda caracteriza o grau de polaridade e os resultados obtidos indicam que o material em estudo se torna menos hidrofílico com a elevação da temperatura de processamento (ZHAO *et al.*, 2017). O aumento da temperatura de pirólise ainda proporcionou um acréscimo no poder calorífico superior dos biocarvões devido às maiores quantidades de carbono presente, junto a teores decrescentes de oxigênio. O pH dos biocarvões também aumentou de 3,81 para 9,42 quando a temperatura de pirólise passou de 300 para 600 °C. Este fato coincide com o aumento verificado no teor de cinzas na forma de matéria inorgânica, destacando-se uma alta na concentração de metais alcalinos como o cálcio e o potássio, evidenciados pela análise EDX (Tabela 7).

4.3.2. Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise elementar por EDX (com balanço de carbono) da biomassa de acerola e dos biocarvões produzidos durante a pirólise nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C.

Tabela 7 - Análise elementar por EDX do resíduo de acerola e de seus respectivos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise

Elemento (%)	Biomassa	BC300	BC400	BC500	BC600
Ca	0,025	0,039	0,069	0,072	0,087
S	0,013	0,039	0,027	0,009	0,016
P	0,007	0,021	0,068	0,074	0,079
K	0,005	0,187	0,357	0,477	0,525
Fe	-	0	0,002	0,001	0,002
Cr	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-
Cl	-	0,039	0,047	0,053	0,086

(-) Abaixo do limite de quantificação

Os resultados mostram que os principais minerais identificados em todas as amostras de biocarvões foram Ca, S, P, K, Fe e Cl. A distribuição majoritária desses elementos, em ordem decrescente, foi $K > Ca > Cl > P > S$ para o conjunto de amostras. Adicionalmente, também foi notado um aumento nas concentrações de Ca, P, K e Cl junto a um decréscimo na concentração de S com a elevação da temperatura de pirólise. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhao *et al.* (2017) em trabalho de caracterização dos biocarvões produzidos a partir de galhos de macieira. A presença destes minerais nos biocarvões de acerola confere potencial de aplicação em melhoria agrônômica do solo e, por apresentar características predominantemente alcalinas, podem otimizar os processos de absorção de nutrientes, aumentando o valor do pH em solos ácidos (YANG *et al.*, 2019).

4.3.3. Espectrofotometria no infravermelho

O espectro FTIR dos biocarvões produzidos é apresentado na Figura 11, sendo possível observar claramente o efeito do aumento da temperatura de pirólise, com os resultados mostrando uma redução na densidade de grupos funcionais presentes na estrutura de superfície do material.

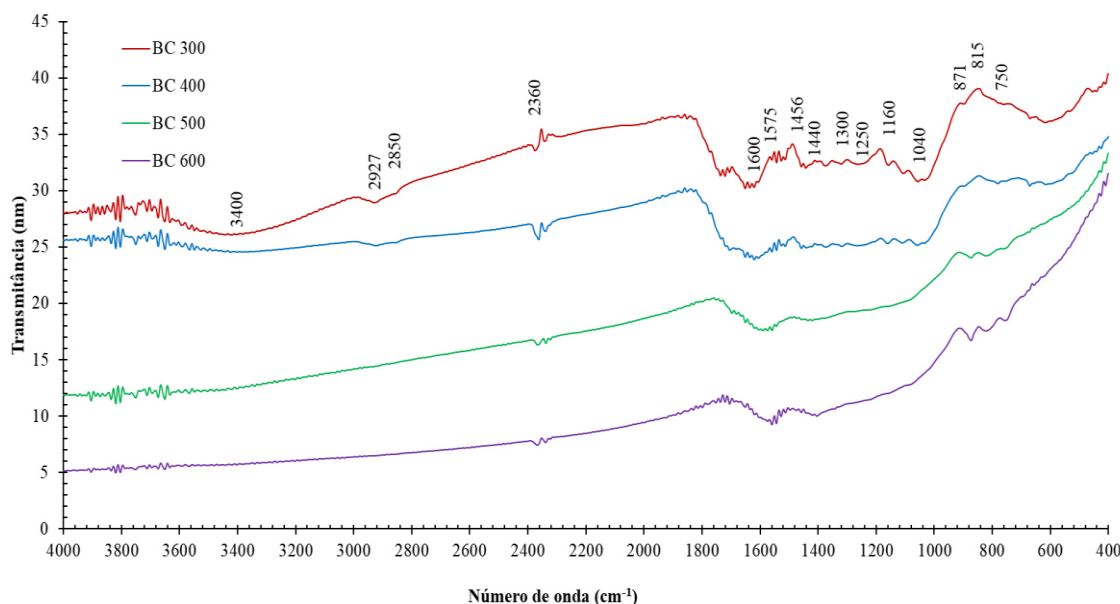


Figura 11 - Espectro de FTIR dos biocarvões produzidos a diferentes temperaturas

O decréscimo no estiramento do grupo O–H (3400 cm^{-1}) é atribuído a uma maior intensidade das reações de desidratação da biomassa, com efeito demonstrado logo a partir de

400 °C, e a banda larga desaparecendo completamente com o aumento da temperatura para 500 e 600 °C, reduzindo os teores de álcoois, fenóis e de alguns compostos ácidos (AHMAD *et al.*, 2013). Os picos de absorção localizados em 2927, 2850 e 1456 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de compostos contendo C–H₂ alifático (AHMAD *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2018) e a sua ausência a partir de 500 °C mostra que houve uma diminuição na quantidade de grupos funcionais polares com o aumento da temperatura (ZHAO *et al.*, 2017). A banda em 2360 cm^{-1} pode estar relacionada à P–H fosfina ou ao CO₂ contido no ambiente (JIN *et al.*, 2016).

Os picos localizados na faixa entre 1575-800 cm^{-1} são comumente encontrados em biocarvões e representam a estrutura do carbono aromático (SHEN *et al.*, 2019). A banda de absorção próxima a 1040 cm^{-1} representa o grupo funcional oxigenado C–O–C alifático presente na celulose, hemicelulose e lignina e a diminuição na intensidade do pico sugere a decomposição gradual destes polímeros conforme maior quantidade de calor é fornecida ao processo (AHMAD *et al.*, 2013). A degradação dos compostos que formam a estrutura lignocelulósica do material também é evidenciada pelo decréscimo na intensidade dos picos detectados na faixa entre 1300-1440 cm^{-1} (O–H, C=O e C–H) (SHEN *et al.*, 2019) e pela redução das bandas identificadas em 1040-1160 cm^{-1} (C–H alifático e O–H alcóolico) (ZHANG *et al.*, 2011), 1250 cm^{-1} (C–O aromático e C–O fenólico) (KEILUWEIT *et al.*, 2010) e 1600 cm^{-1} (C=C aromático e estiramento C=O de cetonas e quinonas conjugadas) (ZHAO *et al.*, 2017). A baixa na quantidade de grupos oxigenados está em consonância com os resultados da análise elementar, que mostram uma redução na relação O/C com o aumento da temperatura de pirólise, principalmente a partir de 500 °C. A partir desta temperatura também é notada uma ampliação na intensidade dos picos de transmitância situados em 871, 815 e 750 cm^{-1} , indicando um aumento na aromaticidade e no grau de carbonização dos biocarvões, com diminuição da polaridade (AL-WABEL *et al.*, 2013). Estes resultados também são confirmados pela análise elementar, através da redução nas relações H/C e (O+N)/C.

Os resultados obtidos ressaltam que os biocarvões produzidos a partir do resíduo de acerola nas temperaturas de 500 e 600 °C podem apresentar melhor eficiência em aplicações como adsorção de contaminantes orgânicos do solo, enquanto os materiais produzidos em temperaturas mais brandas encontrariam melhor uso se empregados na sorção de contaminantes inorgânicos/orgânicos polares, justificado pela maior concentração de grupos

contendo oxigênio (YUAN *et al.*, 2019). Zhang *et al.* (2013), utilizando biocarvão de lodo na remoção de Pb(II) de efluente municipal, verificaram que o aumento da temperatura de pirólise igual ou superior a 500 °C promovia uma menor adsorção do metal pesado devido à eliminação dos grupos funcionais oxigenados de superfície.

4.3.4. Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de se verificar o comportamento da degradação térmica dos biocarvões produzidos nas diferentes temperaturas. A Figura 12 mostra a curva de perda de massa em função da temperatura (TG) bem como sua respectiva derivada (DTG).

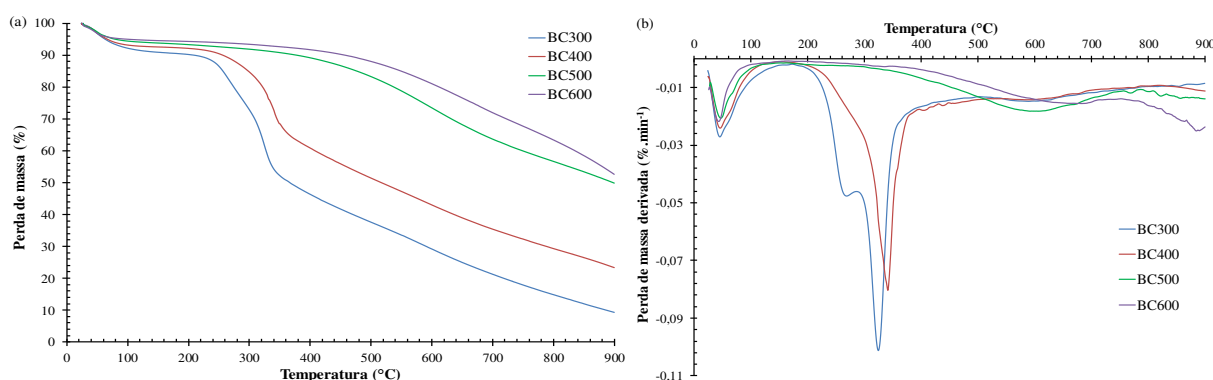


Figura 12 - TG (a) e DTG (b) dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise

Geralmente, materiais derivados de biomassa lignocelulósica apresentam três regiões bem distinguíveis de perda de massa. Na primeira região (abaixo de 200 °C) é verificada uma baixa perda de massa, principalmente devido à remoção da umidade residual e ao início do processo de desvolatilização da biomassa, com a liberação de alguns voláteis leves (WEI *et al.*, 2017). Na segunda região (entre 200 e 500 °C) ocorre a maior taxa de perda de massa, associada à decomposição progressiva da celulose, hemicelulose e lignina. A terceira região (acima de 500 °C) é caracterizada por uma diminuição gradual na perda de massa, atribuída à decomposição gradual das estruturas com uma maior resistência térmica (SALEMA *et al.*, 2019).

É possível observar que, com o aumento da temperatura de pirólise, os biocarvões apresentaram uma redução gradual na perda de massa. Resultados similares também foram alcançados por Wei *et al.* (2017) e Al-Wabel (2013). Os biocarvões produzidos em 300 e 400

°C apresentaram ,visivelmente, as três regiões anteriormente descritas, com perda de massa total de 90,15 e 76,06%, respectivamente. Estas temperaturas mais brandas não fornecem a quantidade de energia necessária para a quebra das ligações que compõem a estrutura do material, restando ainda elevados teores de matéria orgânica a serem degradados. Já os biocarvões produzidos nas temperaturas de 500 e 600 °C mostraram uma perda de massa total de 49,54 e 46,05%, respectivamente. Isto ocorreu porque, com o aumento da temperatura de pirólise, os biocarvões se apresentaram com mais formas estruturais de carbono condensado, aumentando a sua estabilidade térmica (WEI *et al.*, 2017). Estes resultados estão em consonância com as análises imediata, elementar e FTIR. Com o aumento da temperatura de pirólise, grupos funcionais voláteis contendo oxigênio são removidos, diminuindo o teor de matérias voláteis e aumentando o teor de carbono fixo. Assim, com o aumento da aromaticidade e superfície de natureza menos hidrofílica, biocarvões produzidos em temperaturas mais altas apresentam melhor potencial para serem utilizados no sequestro de carbono (AL-WABEL *et al.*, 2013).

4.3.5. Análise de adsorção de nitrogênio

Os dados de área superficial específica (A_{BET}), volume (V_P) e diâmetro de poros (D_P) dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise foram obtidos por análise de adsorção de nitrogênio e estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Área superficial, volume e tamanho de poros dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise

Característica	Biomassa	BC300	BC400	BC500	BC600
A_{BET} (m ² /g)	2,29	9,81	60,51	112,80	272,00
V_p (cm ³ /g)	0,004	0,022	0,059	0,094	0,222
D_p (nm)	3,596	3,654	3,604	3,602	3,630

Através da análise dos resultados é possível observar que o aumento da temperatura de pirólise de 300 para 600 °C ocasiona um acréscimo significativo na área superficial dos biocarvões de 9,81 para 272 m²/g e no volume de poros de 0,022 para 0,222 cm³/g. Uma tendência semelhante também é relatada nos trabalhos de Ahmad *et al.* (2013), Claoston *et al.* (2014) e Zhao *et al.* (2017). Este aumento nos valores de área superficial e volume de poros ocorrem devido à desvolatilização da estrutura orgânica da biomassa, composta

majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. O aumento da temperatura de pirólise provoca a degradação destes polímeros, que são liberados continuamente na forma de matérias voláteis durante o processo, resultando na formação de canais estruturais e poros vazios presentes na matriz dos biocarvões (ZHAO *et al.*, 2017). Esta conclusão está em consonância com os resultados obtidos pela análise de matérias voláteis e termogravimetria. Não houve uma diferença significativa nos diâmetros de poro dos biocarvões. De acordo com Downie *et al.* (2009), diâmetros de poro inferiores a 2 nm são classificados como microporos, diâmetros entre 2 e 50 nm classificam-se como mesoporos e os poros maiores que 50 nm são denominados macroporos. Assim, estes resultados inferem que a estrutura superficial dos biocarvões produzidos a partir da pirólise do resíduo de acerola é predominantemente mesoporosa.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para uma avaliação qualitativa do efeito da temperatura de pirólise sobre a morfologia dos biocarvões produzidos. A Figura 13 apresenta as imagens da estrutura superficial dos materiais analisados.

Observa-se, através da análise das imagens, que a biomassa seca apresenta uma estrutura predominantemente fibrosa (Figura 13a). A formação de alguns poros discretos no resíduo de acerola seco pode estar relacionada à perda de umidade durante o processo de secagem, visto que a desidratação pode causar a liberação dos canais que já estavam presentes naturalmente antes deste tratamento térmico (CARREGOSA, 2016). Com o aumento da temperatura de pirólise para 300 °C (Figura 13b) ocorre a liberação de alguns voláteis mais leves, resultantes principalmente do início da decomposição térmica da celulose e da hemicelulose, evidenciando-se com mais nitidez o começo da formação dos primeiros poros no material estudado. Ainda assim, o biocarvão produzido apresentou grande semelhança estrutural com a biomassa, visto que em baixas temperaturas não é fornecida a quantidade de energia necessária para uma maior quebra das ligações orgânicas presentes no resíduo.

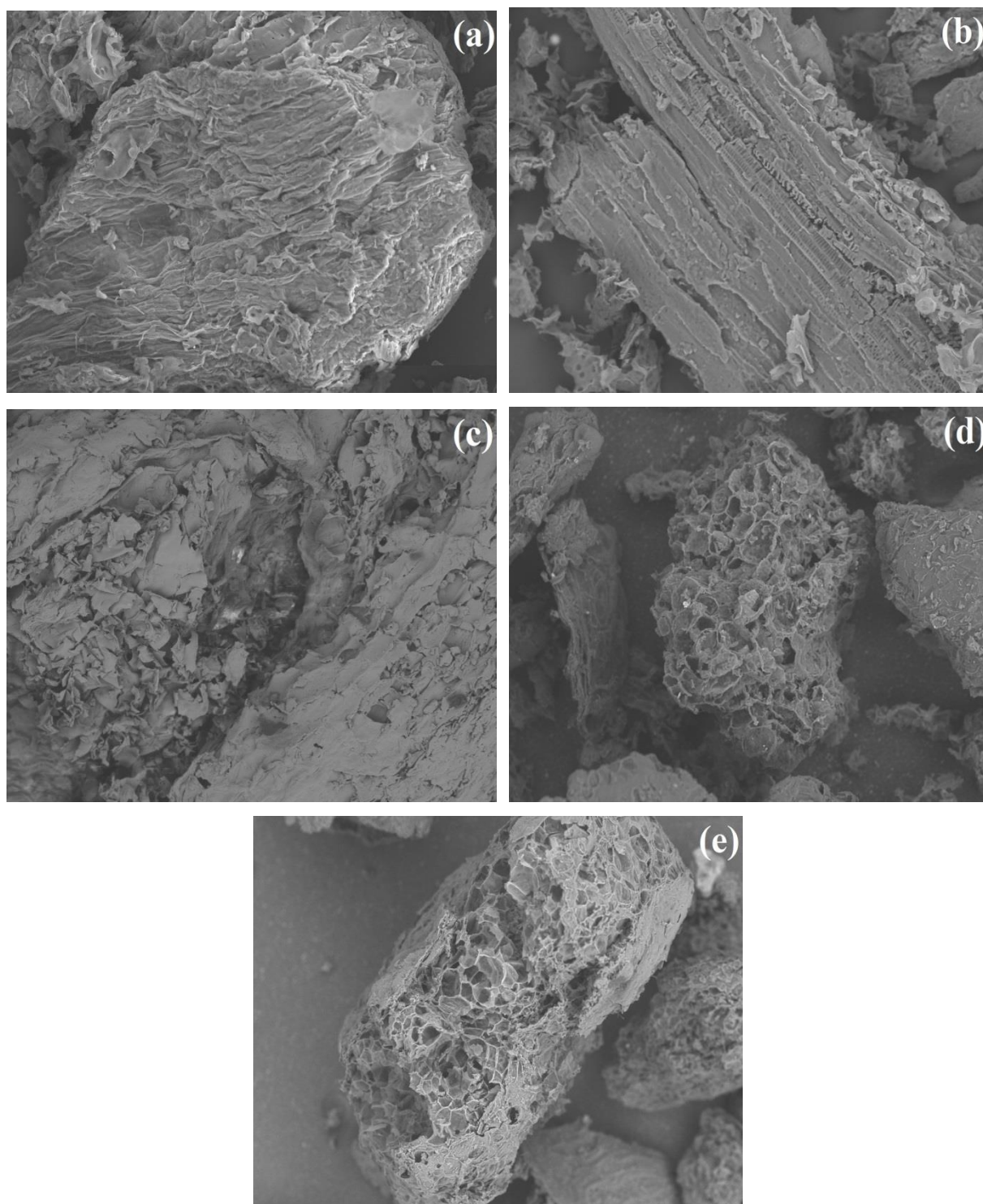


Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV: biomassa (x600) (a), BC300 (x500) (b), BC400 (x400) (c), BC500 (x300) (d), BC600 (x150) (e)

Com a pirólise da biomassa em temperaturas mais elevadas, verifica-se a decomposição de sua estrutura fibrosa (Figura 13c), decorrente da quebra destas ligações

anteriormente mencionadas, provocando um aumento na porosidade dos biocarvões. Este fato também é constatado pela análise de adsorção de nitrogênio, que mostra um aumento notável na área superficial e no volume de poros quando a temperatura do processo sobe de 300 para 400 °C. Na biomassa processada em 500 e 600 °C, toda a celulose, hemicelulose e boa parte da lignina já foram degradadas (fato confirmado pela análise termogravimétrica), sendo possível observar nas Figuras 13d e 13e que a desvolatilização destes compostos levou à formação de estruturas com rede de poros bem explícitos. A quebra de ligações químicas, com consequente liberação destas matérias voláteis, também propiciou a formação de rupturas e fragmentações observadas nos biocarvões investigados (DEHKHODA *et al.*, 2010). Com o auxílio dos dados quantitativos obtidos pela análise de adsorção de nitrogênio, nota-se que os biocarvões apresentam estrutura superficial prevalentemente mesoporosa.

4.3.7. Análise de pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A Tabela 9 apresenta os valores do pH no ponto de carga zero obtido para os biocarvões produzidos a partir da pirólise do resíduo de acerola nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C.

Tabela 9 - pH no ponto de carga zero dos biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise

Característica	BC300	BC400	BC500	BC600
pH_{PCZ}	3,88	4,76	5,28	5,24

O pH no ponto de carga zero dos biocarvões depende fortemente das propriedades químicas e eletrônicas dos grupos funcionais presentes em sua estrutura superficial, sendo esta propriedade o valor no qual a superfície do material atinge uma carga líquida nula. Os dados mostram que houve um aumento no pH_{PCZ} com o aumento da temperatura de pirólise de 300 para 500 °C, mantendo-se este valor praticamente constante com o aumento adicional da temperatura para 600 °C. Estes resultados, se analisados em conjunto com os valores aferidos de pH dos biocarvões (discutidos na seção 4.3.1), mostram que a acidez superficial diminuiu com o acréscimo da temperatura pirolítica e, como resultado, grupos funcionais mais básicos e sais alcalinos foram separados dos compostos orgânicos (MAHDI *et al.*, 2017). Assim, para a realização de ensaios de adsorção do azul de metileno utilizando os biocarvões provenientes

do resíduo da acerola, o pH da solução corante deve ser ajustado de forma que seja sempre maior ao pH_{PCZ} do respectivo biocarvão empregado ($pH_{solução} > pH_{PCZ}$) visando, desta forma, garantir que a superfície do material bioissorvente esteja carregada negativamente, otimizando o processo de adsorção por atração eletrostática deste corante orgânico catiônico.

4.4. Caracterização do bio-óleo

4.4.1. Análise elementar

A Tabela 10 mostra os teores elementares de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e hidrogênio (H), bem como o poder calorífico superior (PCS) analisados para a biomassa e seus bio-óleos (BO) produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.

Tabela 10 - Análise elementar dos bio-óleos produzidos à diferentes temperaturas

Análise elementar	Biomassa	BO400	BO500	BO600
C (%)	42,77	63,53	65,62	65,74
H (%)	6,36	8,99	8,14	7,64
N (%)	1,59	1,05	3,08	4,11
O (%)	49,28	26,43	23,16	22,51
PCS (MJ/kg)	20,87	29,69	29,76	29,20

*Calculado por diferença, desconsiderando os valores de cinzas

É possível verificar que os teores de carbono e nitrogênio presentes nos bio-óleos aumentam com a elevação da temperatura de pirólise, ao mesmo tempo que os teores de hidrogênio e oxigênio diminuem. Resultados semelhantes foram alcançados por Morgan *et al.* (2016) no estudo da pirólise rápida de algumas espécies de biomassa tropical. Isto provavelmente ocorre devido a um maior aumento no número de reações de craqueamento térmico e desidratação com o aumento da taxa de transferência de energia. A presença de compostos nitrogenados pode vir a ser uma desvantagem na queima de bio-óleos devido ao alto potencial de emissões de NO_x (GOUDA *et al.*, 2017). Bio-óleos diferem significativamente de combustíveis fósseis, principalmente devido ao seu alto teor de compostos oxigenados, que geralmente varia de 35-40% (BRIDGWATER, 2012) e é responsável por algumas propriedades desfavoráveis, como baixo valor de aquecimento, alta acidez e instabilidade. O teor de oxigênio encontrado no bio-óleo proveniente do resíduo de acerola, apesar de alto, ainda é consideravelmente menor do que os geralmente relatados

(MORGAN *et al.*, 2016; CARREGOSA, 2016). Este fato torna o bio-óleo um bom candidato a processos de melhoramento das suas propriedades através de processos que busquem a redução nesta quantidade de oxigênio presente, como a desoxigenação catalítica.

4.4.2. Espectroscopia no infravermelho

A Figura 14 mostra o espectro no infravermelho dos bio-óleos obtidos nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C.

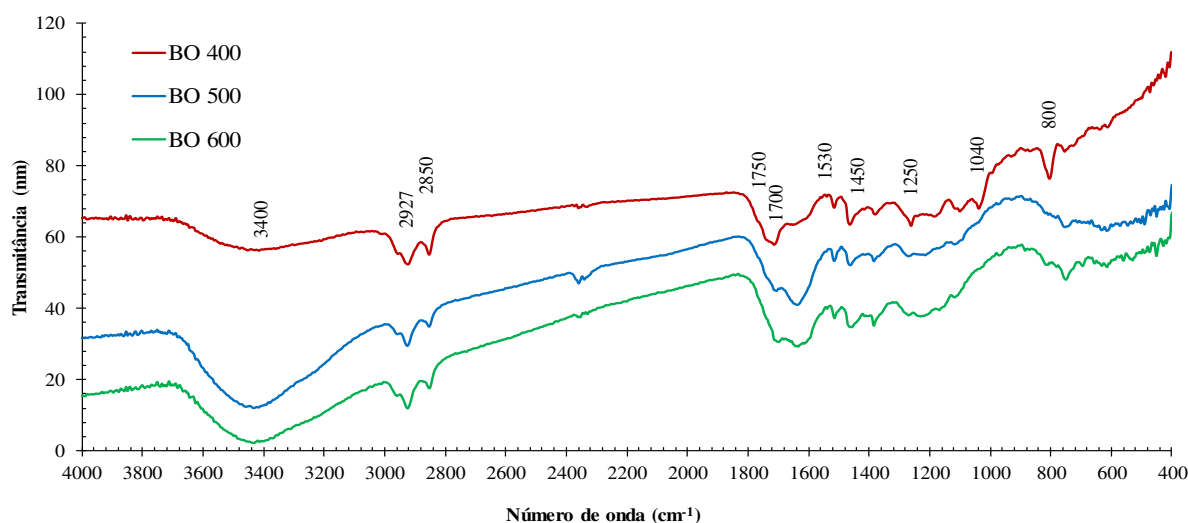


Figura 14 - Espectro de FTIR dos bio-óleos produzidos à diferentes temperaturas

Os resultados evidenciam que a temperatura de pirólise não causou uma mudança tão significativa na formação dos principais compostos contidos no bio-óleo, visto a similaridade dos perfis espectrais em relação às principais bandas presentes. A banda larga próxima a 3400 cm^{-1} se refere a vibrações de estiramento do grupo O-H, apontando a presença de álcoois, fenóis e ácidos, sendo a maior intensidade verificada no bio-óleos produzidos a 500 e 600 °C, o que indica uma maior produção de alguns destes compostos citados anteriormente. Os picos localizados em 2927, 2850 e 1456 cm^{-1} estão relacionados a ligações C-H de compostos saturados (AHMAD *et al.*, 2013). Compostos carbonílicos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos também são detectados na faixa entre 1700-1750 cm^{-1} pelo estiramento C=O (LAM *et al.*, 2016) ao mesmo tempo que a presença de ligações C=C de alcenos e compostos aromáticos é comprovada pelo aparecimento de picos na faixa entre 1450-1530 cm^{-1} , mostrando que os bio-óleos em estudo apresentam estrutura típica de materiais derivados de

biomassa lignocelulósica (CHEN *et al.*, 2019). De forma análoga ao observado nos biocarvões, a diminuição na intensidade de picos localizados em bandas de absorção próximas a 1250, 1040 e 800 cm^{-1} , quando se compara o bio-óleo produzido a 400 °C aos bio-óleos produzidos em 500 e 600 °C, sugere uma maior degradação da estrutura lignocelulósica da biomassa conforme aumenta a temperatura de pirólise. Esta conclusão é corroborada pela diferença relativa nas áreas percentuais dos principais compostos majoritários detectados na posterior análise cromatográfica.

4.4.3. Análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS)

Informações adicionais sobre a composição dos bio-óleos produzidos a partir das pirólises realizadas em 400, 500 e 600 °C foram obtidas a partir de análise por GC/MS. As amostras foram analisadas com foco no reconhecimento de compostos que apresentaram área relativa acima de 0,1%, com a utilização da espectroteca Wiley 8 (WR10 e WR10R), sendo passíveis de identificação aqueles com índice de similaridade entre 80 e 96%. A fração aquosa ácida não foi considerada no propósito deste trabalho. No tratamento dos dados, a percentagem de cada composto presente nas amostras foi calculada via software, assumindo que o somatório das áreas cromatográficas de todos os componentes detectados equivale à área total. Posteriormente, calculou-se a área percentual relativa a cada composto em função da sua área cromatográfica (CARREGOSA, 2016). Os bio-óleos se apresentaram como uma mistura complexa de compostos resultantes da degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa que compõe o resíduo de acerola. Os bio-óleos produzidos apresentaram composições semelhantes, mas a temperatura de pirólise influenciou na intensidade dos picos detectados. Os cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) dos bio-óleos produzidos nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C estão apresentados na Figura 15, com o eixo vertical representando a intensidade dos picos e o eixo horizontal indicando o tempo de retenção em min.

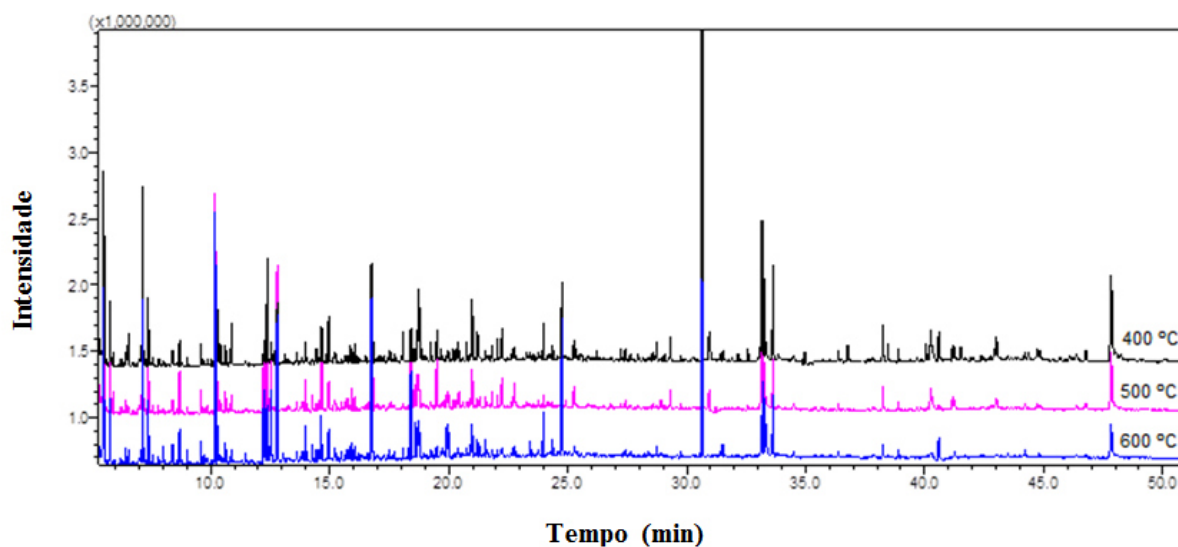


Figura 15 - Cromatogramas das correntes totais de íons (TICC) dos bio-óleos do resíduo de acerola

No intuito de aperfeiçoar a visualização das diferenças entre as amostras, estas também foram classificadas de acordo com os grupos químicos presentes (SANTOS *et al.*, 2015). A Figura 16 apresenta as principais classes de compostos identificadas, que foram: (1) ácidos, (2) fenóis, (3) fitoesteróis, (4) compostos nitrogenados, (5) açúcares, (6) ésteres, (7) álcoois, (8) cetonas, (9) aldeídos e (10) hidrocarbonetos.

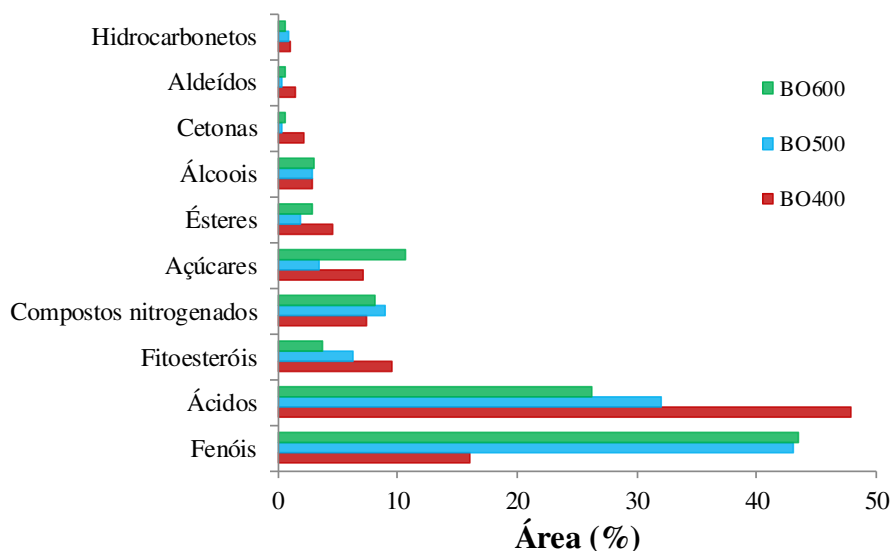


Figura 16 - Análise da distribuição de classes químicas identificadas nos bio-óleos produzidos em diferentes temperaturas de pirólise

Os resultados da análise cromatográfica mostram que os principais compostos presentes nos bio-óleos são ácidos e fenóis, com 26,16-47,87% e 16-43,54% da área relativa percentual, respectivamente. Também se observa que, com o aumento da temperatura de pirólise, o teor de fenóis aumenta significativamente ao passo que o conteúdo de ácidos decresce. O notável acréscimo na concentração de compostos fenólicos explica o aumento na banda de absorção localizada em 3400 cm^{-1} detectada na análise FTIR (Figura 11). Este fato pode ser explicado porque em temperaturas de pirólise mais elevadas ocorre uma maior degradação térmica da lignina, o que acaba gerando um maior conteúdo de compostos fenólicos (KIM *et al.*, 2015). Hoekstra *et al.* (2012) analisaram a influência da temperatura de pirólise sobre os rendimentos de compostos fenólicos presentes no bio-óleo oriundo da biomassa composta por madeira de pinheiro com baixo teor mineral, relatando que o percentual de compostos fenólicos aumentou com o acréscimo da temperatura de 400 para 550 °C. A redução no teor dos ácidos presentes nos bio-óleos produzidos a partir do resíduo de acerola em maiores temperaturas pode estar relacionada à decomposição dos mesmos por reações de descarboxilação (NAQVI *et al.*, 2015).

O uso primário de fenol está associado à produção de resinas fenólicas que são utilizadas na fabricação de compensados, automóveis e eletrodomésticos. Devido a sua ação antisséptica, ele também pode ser usado na produção de desinfetantes e produtos de higiene pessoal (PEDROZA *et al.*, 2014). Algumas outras aplicações industriais podem ser citadas, tais como a produção de fármacos, adesivos e a síntese de polímeros especiais (BU *et al.*, 2012). Alguns dos compostos fenólicos presentes no bio-óleo, tais como metilfenóis, metóxifenóis e propenilmetóxifenóis, apresentam um potencial econômico significativo para as indústrias de alimentos e de tintas (HORNE; WILLIAMS, 1999).

Catalisadores como o carvão ativado e o fosfato de tripotássio (K_3PO_4) também podem ser utilizados com o objetivo de maximizar o rendimento de compostos fenólicos no bio-óleo (KIM *et al.*, 2015). Ainda de acordo com Kim *et al.* (2015), tecnologias como a extração por solventes de hidrofiliicidade comutáveis (SHC) e por CO_2 supercrítico, além de cromatografia em coluna e destilação molecular, podem ser eficientemente aplicadas com a finalidade de se promover a separação dos compostos fenólicos. A aplicação efetiva e otimizada destas tecnologias pode reduzir fortemente a dependência da indústria química por fenóis derivados do petróleo. Analisando-se os dados relativos aos teores de compostos fenólicos, nota-se que a diminuição da área percentual relativa de compostos como o guaiacol (2-Metóxifenol) com

o aumento da temperatura de pirólise pode estar atrelada à ocorrência de rotas reacionais como a desmetoxilação e a desmetilação, sendo o principal mecanismo de produção de alquilfenóis e catecois. O aumento nas áreas destes últimos compostos citados pode ser visualizado na Tabela 11, que apresenta a distribuição dos compostos majoritários contidos nos bio-óleos produzidos.

Tabela 11 - Compostos majoritários detectados nos bio-óleos produzidos

#ID	Composto	Classe química	tr(min)	Área relativa (%)		
				400 °C	500 °C	600 °C
1	1,3-Dimetilbenzeno	Hidrocarboneto	5.994	-	-	0,27
2	4-Hidróxi-butanal	Aldeído	6.546	1,44	0,39	0,64
3	2,4,6-Trimetilpiridina	Comp. nitrogenado	8.588	0,21	0,34	0,21
4	Furan-2-il-metanol	Álcool	8.694	1,08	2,25	1,61
5	Fenol	Fenol	10.189	4,13	12,36	12,92
6	Ácido caproico	Ácido	10.796	0,40	0,39	0,27
7	Ácido Hidroxiacético	Ácido	10.866	1,75	0,89	0,61
8	2-Metilfenol	Fenol	12.231	0,69	3,47	3,86
9	4-Metilfenol	Fenol	12.798	2,95	8,25	7,48
10	2-Metóxiifenol	Fenol	14.654	-	5,1	2,85
11	2,4-Dimetilfenol	Fenol	15.498	-	0,37	0,51
12	Glicerol	Álcool	15.858	0,68	0,18	0,57
13	1,2-Benzenodiol	Fenol	16.750	4,86	6,25	8,76
14	2,3-Dihidroxibutirolactona	Cetona	18.070	1,25	0,3	0,49
15	4-Metilcatecol	Fenol	18.412	1,65	3,68	4,63
16	3-Metilcatecol	Fenol	18.616	0,42	1,49	1,91
17	4-Propenil-2-metoxifenol	Fenol	22.234	1,3	2,13	-
18	1,2,3,5-tetra-Xilofuranose	Açúcar	23.971	1,67	0,69	2,33
19	Levogluocosano	Açúcar	24.757	3,96	2,36	7,48
20	Ácido Palmítico	Ácido	30.649	17,08	10,86	9,55
21	Ácido Linoleico	Ácido	33.127	7,03	4,57	2,19
22	Ácido Oleico	Ácido	33.220	7,36	5,19	5,07
23	Ácido Esteárico	Ácido	33.619	4,96	3,01	3,33
24	Mono hexadecanoato de glicerila	Álcool	38.239	2,15	1,4	0,75
25	Ácido Beénico	Ácido	38.901	0,64	0,41	0,4
26	Ácido Lignocérico	Ácido	41.266	0,73	0,55	0,24
27	Beta-sitosterol	Fitoesterol	47.834	8,96	5,95	3,67
Área percentual equivalente identificada (%)				80,28	82,93	82,60

Levogluocosano, bioquímico de alto valor e com potencial para utilização pela indústria farmacêutica na síntese de antibióticos também foi identificado na composição do bio-óleo do resíduo de acerola, aumentando sua concentração de 3,96 para 7,48% com o aumento da temperatura de 400 para 600 °C.

Ácidos de cadeia longa, como o palmítico, oleico e linoleico também foram identificados neste trabalho, sendo derivados provavelmente do craqueamento térmico do óleo contido no resíduo de acerola (CARREGOSA, 2016). Com o aumento da temperatura de pirólise, reações secundárias de degradação térmica são favorecidas, facilitando a quebra destes compostos em substâncias de menor massa molecular que irão compor parte do biogás gerado. Estes ácidos são avaliados como de grande interesse para a indústria cosmética, farmacêutica e de biocombustíveis.

4.5. Experimentos de adsorção

Ensaio de adsorção em batelada foram conduzidos utilizando-se os biocarvões produzidos a partir da pirólise do resíduo de acerola, com o propósito de se avaliar a capacidade destes materiais como um adsorvente alternativo e de baixo custo.

4.5.1. Influência do pH

Primeiramente, a influência do pH do meio foi estudada, efetuando-se ensaios de adsorção do corante em solução de AM na concentração de 100 mg/L. Os resultados estão expostos na Tabela 12.

Tabela 12 - Influência do pH do meio na %remoção do corante azul de metileno

pH	BC300	BC400	BC500	BC600
2	86,91	74,39	75,30	75,73
3	96,79	82,63	83,74	78,85
4	98,10	93,16	94,51	88,63
5,5	99,36	97,66	96,69	97,79
6,92	99,95	97,48	97,37	98,02
8,09	99,94	97,33	97,04	97,62
9,03	99,78	97,14	96,98	97,51

Através da análise dos dados, observa-se que todos os biocarvões apresentaram uma boa capacidade de adsorção do corante, com remoção acima de 74%, mesmo em valores baixos de pH. Com o aumento do pH, verifica-se que a eficiência de remoção também aumenta. Quando o pH do meio salta de 2 para 9 são alcançadas taxas de remoção que variam entre 88 e 99,95%. Estes resultados demonstram que condições mais alcalinas favorecem a adesão de moléculas de AM nas partículas sólidas dos biocarvões derivados do resíduo de acerola e indicam que um dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção é a interação eletrostática entre o AM e a superfície adsorvente (FAN *et al.*, 2017). Quando os ensaios são realizados em baixos valores de pH, os íons H^+ acabam ocupando o número já limitado de possíveis sítios ativos dos biocarvões e, com isso, acabam limitando a adsorção do AM, que é caracterizado como um corante catiônico e de carga elétrica positiva na superfície (BANERJEE *et al.*, 2014). Esta repulsão eletrostática diminui a quantidade de AM que pode ser adsorvida. Com o aumento do pH, a concentração de íons H^+ no meio diminui, favorecendo a adsorção. Acima do pH 6,92 os percentuais de remoção tenderam à estabilidade. A faixa ideal para a realização dos experimentos de adsorção para todos os biocarvões está situada entre 5,5 e 6,92. Os testes sequenciais foram executados em soluções com valores de pH aproximadamente iguais a 6. Estes resultados também estão em concordância com os valores obtidos de pH_{PCZ} para os materiais investigados.

4.5.2. Influência do tempo de contato

A Figura 18 exhibe os perfis da capacidade adsorptiva dos biocarvões (q) com o tempo de contato no sistema.

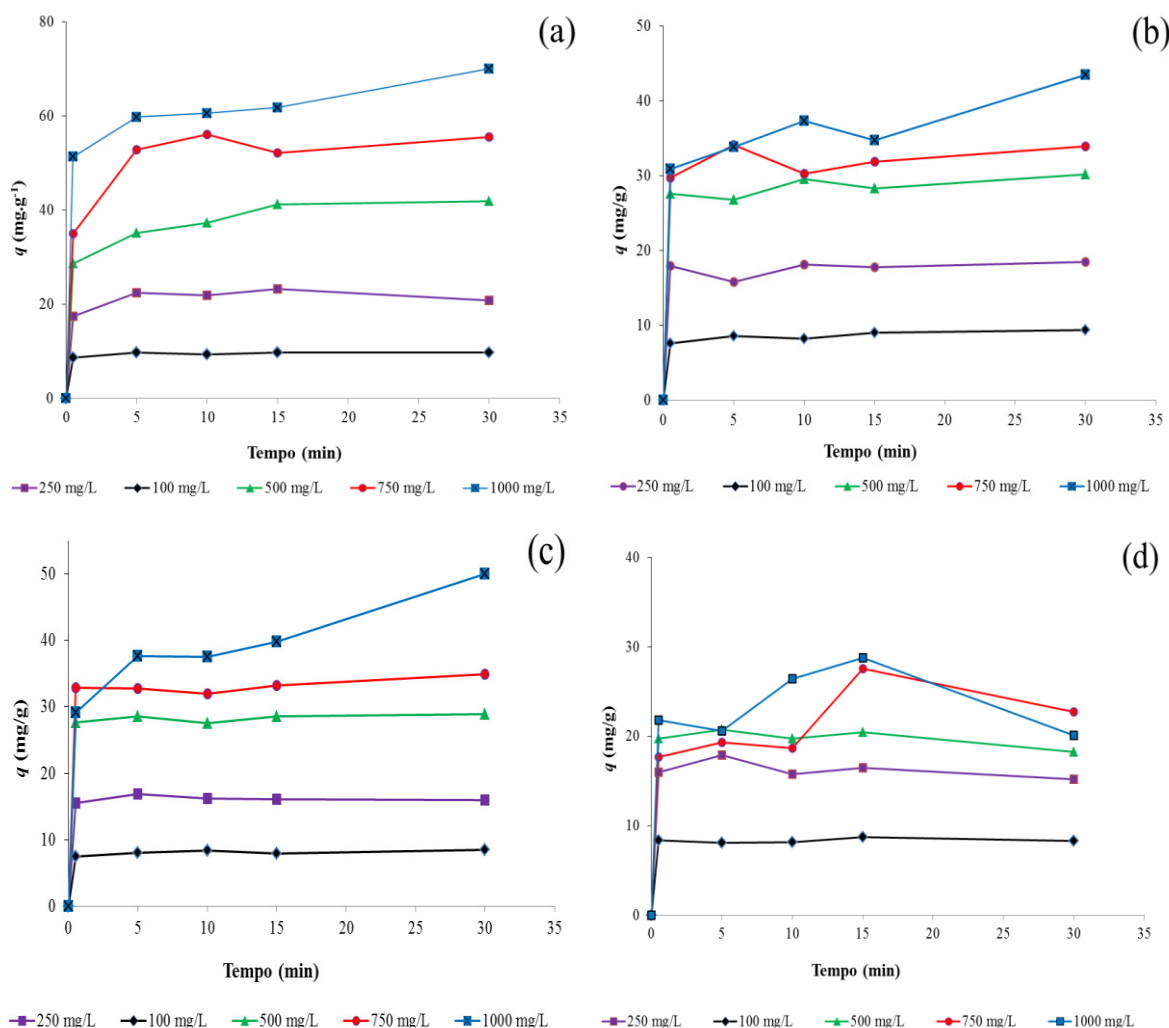


Figura 17 - Capacidade de adsorção do azul de metileno para os biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise (a) BC300 (b) BC400 (c) BC500 e (d) BC600

Pode-se observar que, nos testes realizados, a quantidade de AM adsorvida aumenta quando são utilizadas soluções com concentrações iniciais mais altas. Verifica-se, também, que o equilíbrio cinético é alcançado rapidamente para todos os biocarvões produzidos. Nos primeiros 30 s já se verifica a adsorção de uma considerável quantidade do corante, mostrando a rapidez com que o processo adsorptivo ocorreu nos ensaios realizados. Este alto índice de adsorção do AM, já nos primeiros instantes dos testes, provavelmente ocorreu em função da combinação de mecanismos que envolvem a atração eletrostática entre as moléculas do corante e os grupos funcionais de superfície presentes nos biocarvões, bem como a adesão envolvendo estruturas de poros presentes no material (DENG *et al.*, 2011). A

Figura 19 ilustra a rapidez com que o corante é adsorvido pelos biocarvões analisados neste estudo.



Figura 18 - Ensaio de adsorção utilizando biocarvão produzido a partir do resíduo de acerola. Da esquerda para a direita: 0,5, 5, 10, 15 e 30 min de contato biocarvão/solução de AM 100 mg/L

4.5.3. Cinética de adsorção

Na Tabela 13 estão listados os parâmetros de ajuste obtidos para cada um dos modelos cinéticos avaliados.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da adsorção de AM em biocarvões derivados do resíduo de acerola (modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem)

Amostra	Concentração (mg/L)	Pseudo-Primeira ordem			Pseudo-Segunda ordem		
		q_1 (mg/g)	K_1 (min)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
BC300	100	0,440	0,0974	0,091	5,672	0,178	0,944
	250	2,034	0,0038	0,003	20,964	-0,114	0,996
	500	12,477	0,1219	0,969	42,735	0,029	0,998
	750	-	-	-	-	-	0,998
	1000	9,461	0,2219	0,897	70,922	0,013	0,994
BC400	100	3,115	0,0604	0,253	9,469	0,164	0,997
	250	-	-	-	18,691	0,114	0,998
	500	32,515	0,0031	0,63	30,303	0,074	0,998
	750	-	-	-	63,291	-0,416	0,999
	1000	4,5154	0,3299	1,000	43,859	0,014	0,982
BC500	100	1,836	0,1349	0,198	8,354	-9,552	0,998
	250	50,068	-0,0010	0,303	15,015	-0,130	0,998
	500	0,568	-0,0431	0,937	18,181	-0,086	0,996
	750	18,320	0,0127	0,253	23,640	0,070	0,976
	1000	5,287	-0,0090	0,037	20,366	1,607	0,969
BC600	100	0,534	0,0022	0,012	8,354	-9,552	0,998
	250	0,455	-0,0336	0,988	15,151	-0,128	0,998
	500	0,568	-0,0431	0,937	18,181	-0,086	0,996
	750	10,089	0,0234	0,934	23,640	0,070	0,976
	1000	5,287	-0,0090	0,037	20,366	-0,038	0,969

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para a obtenção de parâmetros cinéticos relativos ao processo de adsorção do corante AM utilizando os biocarvões produzidos. Os baixos coeficientes de correlação indicaram que o modelo de pseudo-primeira ordem não descreveu bem o processo de adsorção cinética do AM nos biocarvões. Já o modelo de pseudo-segunda ordem conseguiu representar com sucesso o comportamento dos dados experimentais ($R^2 > 0,944$). Este modelo explica a difusão externa do adsorvato a partir do filme fluido, a adsorção na superfície e os processos de difusão intra-partículas (VADIVELAN; KUMAR, 2005), fornecendo uma compreensão mais abrangente e exata do mecanismo de adsorção de AM sobre o biocarvão derivado do resíduo de acerola. Quando as forças de valência para o corante catiônico são criadas devido ao compartilhamento ou troca de elétrons entre o material adsorvente e o adsorvato, a quimiossorção pode ocorrer (BULUT *et al.*, 2008). Os resultados sugerem que o processo cinético foi controlado por adsorção química (FAN *et al.*, 2017).

De acordo com Wang *et al.* (2014), a adsorção do azul de metileno seguiu um processo baseado em três etapas: (1) como os sítios ativos na superfície adsorvente são abundantes e disponíveis, a difusão na camada limite (difusão de filme) é rápida; (2) a difusão intra-partícula se torna mais lenta; (3) logo após, o estágio de equilíbrio é atingido devido aos sítios saturados de adsorção. Este fato elucida melhor os dados cinéticos apresentados na seção 4.5.2, onde se observa a rápida adsorção do azul de metileno pelos biocarvões em baixos tempos de contato, seguida de uma consistente estabilização nos valores da quantidade adsorvida/massa de adsorvente.

4.5.4. Isotermas de adsorção

A Tabela 14 apresenta os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais através das isotermas de adsorção.

Tabela 14 - Parâmetros de ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich

Amostra	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R^2
BC300	62,112	0,065	0,989	15,484	0,2359	0,992
BC400	36,630	0,020	0,993	5,109	0,3041	0,989
BC500	42,027	0,010	0,979	2,846	0,4055	0,990
BC600	30,864	0,014	0,975	4,429	0,2869	0,983

Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich foram utilizados para descrever o processo isotérmico de adsorção, no intuito de se alcançar uma melhor compreensão acerca da utilização dos biocarvões como material adsorvente para o corante AM. Os parâmetros analisados mostram que o modelo de Freundlich ($R^2 > 0,983$) é mais adequado que o modelo de Langmuir ($0,975 < R^2 < 0,993$) para descrever o processo de adsorção do corante AM, indicando que as adsorções pelos biocarvões ocorreram em multicamadas e com maior heterogeneidade de superfície (CHEN *et al.*, 2018). O modelo de Freundlich assume um processo de adsorção multicamada com distribuição energética desigual sobre a superfície heterogênea, onde a capacidade de adsorção aumentará conforme se aumenta a quantidade de material adsorvente (PICCIN *et al.*, 2017).

Adicionalmente, estes resultados também indicam que, além da já citada interação eletrostática entre os grupos funcionais de superfície dos biocarvões e as superfícies carregadas do corante, a interação π - π entre os biocarvões e os anéis aromáticos do AM e o efeito de preenchimento de poros do adsorvente também estão envolvidos na adsorção (CHEN *et al.*, 2018). Alguns dos grupos funcionais de superfície detectados pela análise FTIR que podem ter participado da interação entre o AM e os biocarvões são $-\text{OH}$, $-\text{CH}$, e $-\text{CO}$. O mecanismo principal pode envolver a complexação superficial, incluindo pontes de hidrogênio e atração eletrônica (FAN *et al.*, 2016). A adsorção multicamadas é resultante de interações π - π entre os anéis aromáticos das moléculas de corantes já adsorvidas na superfície dos biocarvões e os anéis das moléculas de AM ainda em solução.

Ao analisar os dados obtidos através da isoterma de Langmuir, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção dos biocarvões cai de 62,112 para 30,864 mg/L quando a temperatura de pirólise aumenta de 300 para 600 °C.

A formação de estruturas aromáticas mais condensadas também pode fornecer um elétron π com potencial para se ligar fortemente ao AM (TAN *et al.*, 2014). Entretanto, nos materiais produzidos em temperaturas mais elevadas, foi comprovado que há uma redução na quantidade de grupos superficiais que contém oxigênio e poderiam estar contribuindo significativamente no processo de adsorção. Isto explicaria a queda na capacidade de adsorção com o aumento na temperatura de pirólise, apesar dos biocarvões resultantes dos processos pirolíticos realizados em maiores temperaturas possuírem área superficial específica mais elevada.

De acordo com Ding *et al.* (2016), a ligação entre o comportamento dos biocarvões na adsorção e suas propriedades físico-químicas pode ser bastante complexa e necessita ser devidamente investigada. Os autores estudaram a remoção do corante AM presente em soluções aquosas, utilizando nos testes biocarvões produzidos a partir da pirólise de biomassa da noqueira. Embora o fenômeno de adsorção ocorra principalmente na superfície dos biocarvões, os dados obtidos pelos autores não revelaram uma correlação conclusiva entre a capacidade de adsorção do material com suas respectivas áreas de superfície específica. Em seu trabalho, os pesquisadores observaram que o aumento da área superficial dos biocarvões provocado pelo acréscimo na temperatura de pirólise não necessariamente aumentou a capacidade de adsorção do corante AM, sugerindo que mecanismos como interação eletrostática e troca iônica possam estar envolvidos no processo.

O fator de separação (R_L) do modelo de Langmuir é um dos parâmetros utilizados para definir se a adsorção é favorável ou não, e foi calculado para todas as concentrações iniciais de adsorvato. Os dados estão apresentados na Tabela 15. Todos os valores obtidos se situaram na faixa entre $0 < R_L < 1$, mostrando que a adsorção do AM pelos biocarvões é um processo favorável.

Tabela 15 - Valores calculados do fator de separação (R_L) para os biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise

Concentração (mg/L)	R_L			
	BC300	BC400	BC500	BC600
100	0,134	0,332	0,561	0,412
250	0,058	0,166	0,338	0,219
500	0,030	0,090	0,203	0,123
750	0,020	0,062	0,145	0,086
1000	0,015	0,047	0,113	0,066

O fator $1/n$ do modelo de Freundlich também pode ser empregado para a avaliação da eficiência do processo de adsorção. Valores de $1/n < 0,5$ mostram que o adsorvato é facilmente adsorvido, enquanto valores de $1/n > 2$ indicam que o adsorvato é dificilmente adsorvido (SHI *et al.*, 2014). Através do cálculo deste fator, foi identificado que a utilização de todos os biocarvões se mostrou favorável ($1/n < 0,5$),

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho avaliou-se o potencial do resíduo proveniente do processamento industrial da acerola para a produção de biomateriais com maior valor agregado através de um processo de pirólise em reator de forno rotativo. A influência da temperatura de pirólise sobre as características dos biocarvões e dos bio-óleos produzidos foi investigada, como também foram realizados testes utilizando os biocarvões como material adsorvente para o corante azul de metileno.

A caracterização da biomassa confirmou a sua natureza lignocelulósica, confirmando propriedades adequadas para a aplicação do processo de pirólise, como baixos teores de umidade e cinzas, aliados a um elevado conteúdo de matérias voláteis. Todos os experimentos realizados nas diferentes condições de temperatura apresentaram a formação de produtos nas fases sólida, líquida e gasosa. O máximo rendimento de biocarvão foi de 86,2% na condição de 300 °C e caiu progressivamente com o aumento da temperatura para 28,6% em 600 °C. Já os rendimentos máximos de bio-óleo (7,6%) e de biogás (37%), foram obtidos nas temperaturas de 500 °C e 600 °C, respectivamente.

O aumento da temperatura de pirólise reduziu a densidade de grupos funcionais de superfície presentes nos biocarvões, proporcionando a formação de estruturas mais condensadas e conferindo aos materiais uma maior aromaticidade e estabilidade térmica, com decréscimo na polaridade. O aumento no teor de minerais nutrientes também foi constatado. Estas propriedades sugerem que biocarvões produzidos em maiores temperaturas apresentam melhor potencial para uso como condicionador do solo e em sequestro de carbono. Os maiores valores de área superficial e volume de poros detectados também possibilitam aos materiais vislumbrar aplicações na área de tratamento de efluentes, através da remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos por processos de adsorção. Verificou-se também um aumento no poder calorífico superior dos biocarvões produzidos em altas temperaturas, podendo estes serem utilizados como combustível.

Em termos qualitativos, a caracterização dos bio-óleos mostrou que o aumento da temperatura não proporcionou alterações significativas na composição química dos mesmos, sendo os fenóis e os ácidos os compostos majoritários identificados. Os compostos fenólicos possuem uma ampla gama de aplicações dentro da indústria química, e a extração eficiente

destes componentes a partir do bio-óleo oriundo do resíduo de acerola pode se configurar como uma rota mais vantajosa para a valorização deste produto de pirólise.

Os resultados dos experimentos de adsorção evidenciaram que os biocarvões podem ser utilizados com relativa eficácia para a remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. Os dados cinéticos foram bem representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, mostrando que os mecanismos envolvidos compreendem a difusão externa do adsorvato a partir do filme fluido, adsorção na superfície e processos de difusão intra-partículas. A partir da aplicação das isothermas, comprovou-se que a adsorção do azul de metileno pelos biocarvões segue preferencialmente o modelo de Freundlich ($R^2 > 0,995$), mostrando que o processo ocorre com formação de multicamadas e distribuição energética desigual sobre a superfície heterogênea. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir foi exibida pelo biocarvão produzido a 500 °C (123,457 mg/g), sugerindo que outras variáveis além da área superficial específica, como a atração eletrostática e interações do tipo π - π estão envolvidas na remoção do corante AM.

Por fim, os resultados demonstraram que o reaproveitamento da biomassa residual do processamento industrial da acerola através da pirólise em um reator de cilindro rotativo, produzindo biocarvão e bio-óleo, é um método de gestão eficiente e de agregação de valor para o resíduo estudado. Esta alternativa oferece uma oportunidade de minimizar os impactos gerados pela cadeia produtiva da acerola e ao mesmo tempo gerar uma fonte de produtos utilizados pela indústria química e de tratamento de efluentes.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se: (1) realizar a pirólise do resíduo de acerola em um reator batelada e estudar a influência da configuração do reator nas características dos produtos; (2) efetuar ensaios de adsorção de metais pesados utilizando os biocarvões produzidos; (3) testar a atividade antifúngica dos bio-óleos produzidos; e (4) realizar a extração de compostos fenólicos presentes nos bio-óleos e avaliar os rendimentos e qualidade do material extraído.

REFERÊNCIAS

- ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; SAHU, J. N.; NOOR, I. M. Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 1073-1082, 2013.
- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71-85, 2014.
- ABUD, A.K.S.; NARAIN, N. Characterization and alternatives to use acerola residue. **Acta Horticulturae**, v. 1198, p. 145-154, 2018.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; RAJAPAKSHA, A. U.; VITHANAGE, M.; ZHANG, M.; CHO, J. S.; LEE, S. E.; OK, Y. S. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 615-622, 2013.
- AHMED, M. J.; OKOYE, P. U.; HUMMADI, E. H.; HAMEED, B. H. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 159-164, 2019.
- AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.16, n. 2, p. 209-215, 2012.
- AL-WABEL, M. I.; 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. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374-379, 2013.
- ALMEIDA, J. P. N.; DANTAS, L. L. G. R. Fungo micorrízico arbuscular e extrato de algas no crescimento inicial de porta enxerto de aceroleira. **Revista de Ciências Agrárias**, Fortaleza, v. 57, n. 1, p. 22-28, 2014.
- ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G.; FILHO, V. F. S.; ALVES, R. F.; GALDINO, W. V. A.; ANDERSEN, S. L. F.; SENA, R. F. Determination of the bioenergy potential of brazilian pine-Fruit shell via pyrolysis kinetics, thermodynamic study, and evolved gas analysis. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 168-183, 2019.
- ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsortivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. 2005. 173 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ARAÚJO, P. S. R.; MINAMI, K. **Acerola**. Campinas: Fundação Cargill. 181 p., 1994.

ASTM D 3173-87. **Standard method for determination of moisture content in biomass**, 2003.

ASTM D 3174-04. **Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke**, 2004.

ASTM D 3175-07. **Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal**, 2007.

ATES, F.; ISIKDAG, M. A. Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC/MS. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1936-1943, 2008.

ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3. Ed. Editora LTC, 2003.

BÄBLER, M. U.; PHOUNGLAMCHEIK, A.; AMOVIC, M.; LJUNGGREN, R.; ENGVALL, K. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. **Applied Energy**, v. 207, p. 123-133, 2017.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Oxford: Elsevier, 2010.

BENSIDHOM, G.; HASSEN-TRABELSIA, A. B.; ALPERB, K.; SGHAIROUNC, M.; ZAAFOURID, K.; TRABELSIE, I. Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 363-369, 2018.

BERTERO, M.; GOROSTEGUI, H. A.; ORRAVALIS, C. J.; GUZMÁN, C. A.; CALANDRI, E. L.; SEDRAN, U. Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. **Fuel**, v. 116, n. 15, p. 409-414, 2014.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; SRIVASTAVA, V.; SHARMA, Y. C. Adsorption studies of methylene blue onto activated saw dust: kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 33, p. 790-799.

BEWAL, T.; DEVKOTA, H. P.; HASSAN, H. A.; AHLUWALIA, S.; RAMADAN, M. F.; MOCAN, A.; ATANASOV, A. G. Phytopharmacology of acerola (*Malpighia* spp.) and its potential as a functional food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 74, p. 99-106, 2018.

BEYENE, H. D. The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology: a review. **IJEMA: Science Publishing Group**, v. 2, n. 6, p. 347-353, 2014.

BORTOLOTTI, C. T.; SANTOS, K. G.; FRANCISQUETTI, M. C. C.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrodynamic study of a mixture of west Indian cherry residue and soybean grains in a spouted bed. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, p. 1871-1880, 2013.

BULUT, E.; OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 234-246, 2008.

BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; AQUINO, F. M.; FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A. F.; BARROS, J. M. F.; FONTES, M. S. B. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1915-1920, 2013.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNIK, S. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, T. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part II - Upgrading options and promising applications in energy, biofuels and chemicals. **Johnson Matthey Technology**, v. 62, n. 1, p. 118-130, 2018.

BOATENG, A. **Fornos rotativos: fenômenos de transporte e processos de transporte**. Amsterdã, Boston: Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2008.

BU, Q.; LEI, H.; WANG, L.; ZHANG, Q.; TANG, J.; RUAN, R. Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 274-279, 2012.

CAMPOS, A. O. **Avaliação do pré-tratamento alcalino na hidrólise enzimática dos resíduos da palha de carnaúba**. 2001. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

- CARDOSO, C. A. L.; MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B. Characterization of bio-oils obtained from pyrolysis of bocaiuva residues. **Renewable Energy**, v. 91, p. 21-31, 2016.
- CARPENTIERI-PÍPOLO, V.; PRETE C. E. C.; GONZALEZ, M. G. N.; POPPER I. O. Novas cultivares de acerola (*Malpighia emarginata* DC). **Revista Brasileira Fruticultura**, v. 24, n. 1, p.124-126, 2002.
- CARREGOSA, I. S. C. **Termovalorização da biomassa de aguapé (*Eichhornia crassipes*) através de pirólise em reator forno rotativo**. 2016. 130 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
- CAVALCANTE, V. S.; SANTOS, V. R.; NETO, A. L. S.; SANTOS, M. A. L. *et al.* Biomassa e extração de nutrientes por plantas de cobertura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 521-528, 2012.
- CHEN, Y. W.; HASANULBASORI, M. A.; CHIAT, P. F.; Lee, H. V. *Pyrus pyrifolia* fruit peel as sustainable source for spherical and porous network based nanocelullose synthesis via one-pot hydrolysis system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 1305-1319, 2019.
- CHEN, Y.; LIN, Y.; HO, S.; ZHOU, Y.; REN, N. Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 104-110, 2018.
- CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, Bo.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.
- CHOI, H.L.; SUDIARTO, S. I. A.; RENGAMAN, A. Prediction of livestock manure and mixture higher heating value based on fundamental analysis. **Fuel**, v. 116, p. 772–780, 2014.
- CLAOSTON, N.; SAMSURI, A. W.; AHMAD, H. M. H.; MOHD, A. M. S. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. **Waste Management Research**, v. 32, n. 4, p. 331-339, 2014.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemiceluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

CRUZ S. S.; MORAIS A. B. F.; RIBEIRO S. B.; DE OLIVEIRA M. G.; DA COSTA M. S.; FEITOSA C. T. L. Resíduo de frutas na alimentação de ruminantes. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 10, n. 6, p. 2909-2931, 2013.

DEHKHODA, A. M.; WEST, A. H.; ELLIS, N. Biochar Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 197-204, 2010.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 326-334, 2011.

DING, Z.; WAN, Y.; HU, X.; WANG, S.; ZIMMERMAN, A. R.; GAO, B. Sorption of lead and methylene blue onto hickory biochars from different pyrolysis temperatures: Importance of physicochemical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 261-267, 2016.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of bio-char. **Physical Properties of Biochar**. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**, Earthscan, London, p. 13-32, 2009.

EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R. EL ANTRI, S.; LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 533-540, 2014.

EL-NAGGAR, A.; LEE, S. S.; RINKLEBE, J.; FAROOQ, M.; SONG, H.; SARMAH, A. K.; ZIMMERMAN, A. R.; AHMAD, M.; SHAHEEN, S. M.; OK, Y. S. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. **Geoderma**, v. 337, n. 1, p. 536-554, 2019.

FAN, S.; TANG, J.; WANG, Y.; LI, H.; ZHANG, H.; TANG, J.; WANG, Z.; LI, X. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 432-441, 2016.

FAN, S.; WANG, Y.; WANG, Z.; TANG, J.; TANG, J.; LI, X. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601-611, 2017.

- FERREIRA, M. C.; COSTA, S. M. L.; PASIN, L. A. A. Uso de resíduos da agroindústria de bananas na composição de substratos para produção de mudas de pau pereira. **Nativa**, Sinop, v. 3, n. 2, p. 120-124, 2015.
- FRANCO, D. S. P.; TANABE, E. H.; DOTTO, G. L. Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 6, p. 625-634, 2017.
- FREITAS, C. A. S.; MAIA, G. A.; COSTA, J. M. C.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUZA, P. H. M. Acerola: produção, composição, aspectos nutricionais e produtos. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 12, n. 4, p. 395-400, 2006.
- FREITAS, C. A. S.; MAIA, G. A.; COSTA, J. M. C.; FIGUEIREDO, R. W.; RODRIGUES, M. C. P.; SOUSA, P. H. M. Estabilidade do suco tropical de acerola (*Malpighia emarginata* d.c.) adoçado envasado pelos processos hot-fill e asséptico. **Food Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 544-549, 2006.
- FONTS, I.; NAVARRO-PUYUELO, A.; RUIZ-GOMÉZ, N.; MARTÍNEZ, M. A.; WISNIEWSKI, A.; GEA, G. Assessment of the production of value-added chemical compounds from sewage sludge pyrolysis liquids. **Energy Technology**, v. 4, p. 1-22, 2016.
- FURLANETO, F. P. B.; NASSER, M. D. Panorama da cultura da acerola no estado de São Paulo. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1-6, 2015.
- GALÁN, J.; RODRÍGUEZ, A.; GÓMEZ, J. M.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 62-68, 2013.
- GARG, R.; ANAND, N.; KUMAR, D. Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. **Renewable Energy**, v. 96, p. 167-171, 2016.
- GOGOI, M.; KONWAR, K.; BHUYAN, N.; BORAH, R. C.; KALITA, A. C.; NATH, H. P.; SAIKIA, N. Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry. **Bioresource Technology Reports**, v. 4, p. 40-49, 2018.
- GOUDA, N.; SINGH, R. K.; MEHER, S. N.; PANDA, A. K. Production and characterization of bio oil and bio char from flax seed residue obtained from supercritical fluid extraction industry. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 2, p. 265-275, 2017.
- HAMED, M. M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2370-2377, 2014.

HEIDARI, A.; STAHL, R.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A.; TROEGER, N.; GOREYSHI, A. A. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2594-2602, 2014.

HERNANDEZ-MENA, L.; PÉCOR, A. A. B.; BERALDO, A. L. Slow pyrolysis of bamboo biomass: analysis of biochar properties. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 115-120, 2014.

HERZ, F.; MITOV, I.; SPECHT, E.; STANEV, R. Influence of operational parameters and material properties on the contact heat transfer in rotary kilns. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, p. 7941–7948, 2012.

HOEKSTRA, E.; WESTERHOF, R. J. M.; BRILMAN, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; KERSTEN, S. R. A.; HOGENDOORN, K. J. A.; WINDT, M. Heterogeneous and homogeneous reactions of pyrolysis vapors from pine wood. **AIChE Journal**, v. 58, n. 9, p. 1051-1059.

HORNE, P. A.; WILLIAMS, P. T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1051-1059, 1999.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 165-169, 2013.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232-240, 2015.

JIN, J.; LI, Y.; ZHANG, J.; WU, S.; CAO, Y.; LIANG, P.; ZHANG, J.; WONG, M. H.; WANG, M.; SHAN, S.; CHRISTIE, P. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 417-426, 2016.

KADER, M. A.; ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H.; TAKAI, K. Pyrolysis decomposition of tamarin seed of alternative fuel. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 1-7, 2013.

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. **Biorefineries Systems – An overview**. In: KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. (Ed.). **Biorefinery Industrial Processes and Products: Status and Future Direction**, v. 1-2, Wiley-VerlagGmbttand Co. KGaA, Weinheim, 2006.

- 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**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.
- KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbono (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247-1253, 2010.
- KHARE, P.; GOYAL, D. K. Effect of high and low rank char on soil quality and carbon sequestration. **Ecological Engineering**, v. 52, p. 161-166, 2013.
- KIM, J. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 90-98, 2019.
- KIST, B. B.; SANTOS, C. E.; CARVALHO, C.; TREICHEL, M.; FILTER, C. F. **Anuário Brasileiro da Fruticultura**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 88 p., 2017.
- KOMKIENE J.; BALTRENAITE, E. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from aqueous phase. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 471-482, 2016.
- LAM, S. S.; LIEW, R. K.; LIM, X. Y.; ANI, F. N.; JUSOH, A. Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 113, p. 325-333, 2016.
- LAZZARI E.; SCHENA, T.; PRIMAZ, C. T.; MACIEL, G. P. S.; MACHADO, M. E.; CARDOSO, C. A. L.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 529-536, 2016.
- LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y-K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196-201, 2013.
- LI, S.; XU, S.; LIU, S.; YANG, C.; LU, Q. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. **Fuel Process Technology**, v. 85, p. 1201-1211, 2004.
- LIU, L.; LIN, Y.; LIU, Y.; ZHU, H.; HE, Q. Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 8, p. 2248-2253, 2013.

LIMA, P. C. C.; AVILA, R. G.; SILVA, D. V.; CARDOSO, P. F.; OLIVEIRA, M. D.; Utilização de resíduo do processamento de acerola (*Malpighia emarginata* d.c.) na confecção de biscoito tipo língua de gato. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 8, n. 2, p. 1488-1500, 2014.

LOURENÇON, T. V; MATTOS, B. D.; CADEMARTORI, P. H. G.; MAGALHÃES, W. L. E. Bio-oil from a fast pyrolysis pilot plant as antifungal and hydrophobic agent for wood preservation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 1-6, 2016.

LOUSADA JÚNIOR, J. E.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M. R. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando a seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v.37, n.1, p.70-76, 2006.

MADDAH, H. A. Biomass to biofuels: conversion processes and challenges in second-generation technologies. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 9, p. 1221-1224, 2015.

MAHDI, Z.; HANANDEH, A. E.; YU, Q. Influence of Pyrolysis Conditions on Surface Characteristics and Methylene Blue Adsorption of Biochar Derived from Date Seed Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 6, 2061-2073, 2017.

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; DZIEDZIC, M.; CARVALHO FILHO, M. A. S. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Sciences and Biotechnology**, v. 16, p. 131-145, 2017.

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J.T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, n. 5, p. 451-457, 2007.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (Part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 522-550, 2012.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63-74, 2018.

MOHAMMED, M. *Acerola (Malpighia emarginata DC.)*. In: YAHIA, E. M. (Ed.). **Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits**, v. 2, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 27-47.

MOHAMED, M.; SALLEH, W.; JAAFAR, J.; ASRI, S.; ISMAIL, A. Physicochemical properties of “green” nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper. **RSC Advances**, v. 5, p. 29842-29849, 2015.

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

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for biooil: a critical review. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

MORGAN, T. J.; TURN, S. Q.; SUN, N.; GEORGE, A. Fast Pyrolysis of tropical biomass species and influence of water pretreatment on product distributions. **PLoS ONE**, v. 11, n. 3, p. 1-27, 2016.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; HICKS, K. B.; GOLDBERG, N. M.; MOREAU, R. A. Analysis and comparison of bio-oil produced by fast pyrolysis from three barley biomass/byproduct streams. **Energy Fuels**, v. 24, p. 699-706, 2010.

MUÑOZ, A. J.; ESPÍNOLA, F.; MOYA, M.; RUIZ, E. Biosorption of Pb (II) ions by *Klebsiella* sp. 3S1 isolated from a wastewater treatment plant: kinetics and mechanisms studies. **Biomed Research International**, v. 2015, p. 1-12, 2015.

NANDA, S.; ISEN, J.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. **Energy Conversion and Management**, v. 110, p. 296-306, 2016.

NAQVI, S. R.; UEMURA, Y.; YUSUP, S.; SUGIUR, Y.; NISHIYAMA, N.; NAQVI, M. The Role of Zeolite Structure and Acidity in Catalytic Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors. **Energy Procedia**, v. 75, p. 793–800, 2015.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO-FILHO W. B.; FRANCO C. R. Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6 p. 1968-1987, 2015.

NIELSEN, S. S. **Food analysis laboratory manual**. 2 ed. West Lafayette, United States, 2010.

NO, S. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1128-1125, 2014.

OASMAA, A. CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users. **Energy Fuels**, v. 13, n. 4, p. 914–921, 1999.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. M.; SOARES, D. S. C.; SANTOS, J. T. S.; NUNES, T. P. Avaliação de diferentes modelos de secagem para liofilização de mangabas maduras com diferentes diâmetros através de indicadores de desempenho. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1-6, 2016.

OLIVEIRA JÚNIOR, S. D. **Produção de celulases por *Aspergillus fumigatus* através da fermentação em estado sólido e recuperação e purificação por sistema micelar em duas fases aquosas**. 2018. 144 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; VIEIRA, G. E. G.; BEZERRA, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 108-115.

PEREIRA, C. T. M.; SILVA, C. R. P.; LIMA, A.; PEREIRA, D. M.; COSTA, C. N.; NETO, A. A. C. Obtenção, caracterização físico-química, e avaliação da capacidade antioxidante *in vitro* da farinha de resíduo de acerola (*Malpighia glabra* L.). **Revista Acta Tecnológica**, v. 8, n. 2, p. 50-56, 2013.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. **Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations**. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-AVILA, H. E. (Ed.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, Springer International Publishing, v. 1, p. 19-51, 2017.

PROTÁSIO, T. P.; ALVES, I. C. N.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; BALIZA, A. E. R. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 31, n. 68, p. 273-283, 2011.

QURESHI, K. M.; LUP, A. N. K.; HKAN, S.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 52-75, 2018.

RAMADAN, L.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. A new hybrid system for reuse of agro-industrial wastes of acerola: Dehydration and fluid dynamic analysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 8, p. 2273-2283, 2018.

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 528-537, 2018.

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (*Malpighia emarginata* DC) pulp and residue by spray and freeze drying: Chemical, morphological and chemometric characterization. **Food Chemistry**, v. 254, p. 281-291, 2018.

RITZINGER, R. **Acerola, ficha técnica**. Toda fruta, 8 de set. de 2016. Disponível em: < <https://www.todafruta.com.br/acerola/>>. Acesso em: 2 de jul. de 2019.

RITZINGER, R.; RITZINGER, C. H. S. P. Acerola. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v. 32, n. 264, p. 17-25, 2011.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

SADH, P. K.; DUHAN, S.; DUHAN, J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 5, n. 1, p. 1-15, 2018.

SALEMA, A. A.; TING, R. M. W.; SHANG, Y. K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. **Bioresource Technology**, v. 274, p. 439-446, 2019.

SANTOS, R. M., SANTOS, A. O.; SUSSUCHI, E. M.; NASCIMENTO, J. S.; LIMA, A. S.; FREITAS, L. S. Pyrolysis of mangaba seed: production of characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 43-48, 2015.

SCHNEIDER, V.E.; PERESIN, D.; TRENTIN, A.C.; BORTOLIN, T.A.; SAMBUICHI, R.H.R. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), Brasília. 134 p, 2012.

SEGTOWICK, E. C. S.; BRUNELLI, L. T.; VENTURINI FILHO, W. G. Avaliação físico-química e sensorial de fermentado de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 147-154, 2013.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis – A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SHEN, Z.; HOU, D.; JIN, F.; SHI, J.; FAN, X.; TSANG, D. C. W.; ALESSI, D. S. Effect of production temperature on lead removal mechanisms by rice straw biochars. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 751-758, 2019.

SHI, L.; ZHANG, G.; WEI, D.; YAN, T.; , XUE, X. D.; SHI, S. S.; WEI, Q. Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 334-340, 2014.

SILVA, A. C. P.; JORGETTO, A. O.; WONDRAČEK, M. H. P.; GALERA, R. M.; SCHNEIDER J. *et al.* Properties, characteristics and application of grinded *Malpighia emarginata* seeds in the removal of toxic metals from water. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 50-56, 2018.

SILVA, D. A.; ALESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; SANTOS, L. R. O.; QUADROS, T. M. C.; YAMAJI, F. M. Efeito da granulometria na compactação da biomassa de capim elefante. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 323-333, 2018.

SILVA, D. A. L.; DELAI, I.; MONTES, M. L. D.; OMETTO, A. R. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 532-547, 2014.

SILVA, D. I. S.; NOGUEIRA, G. D. R.; DUZZIONI, A. G.; BARROZO, M. A. S. Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during drying process. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 557-562, 2013.

SILVA, R. L.; SILVA, A. M. P. Bioenergia da biomassa residual: potencial energético da combustão da casca de arroz em Dourados-MS e região. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, p. 91-105, 2016.

SILVESTRE, W. P.; PAULETTI, G. F.; GODINHO, M.; BALDASSO, C. Fodder radish seed cake pyrolysis for bio-oil production in a rotary kiln reactor. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 124, p. 235-244, 2018.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**. In: **NREL Technical Report: NREL/TP-510-42618**. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2012.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of extractives in biomass**. In: **NREL Technical Report: NREL/TP-510-42619**. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2005.

SOUZA, W. D. M.; RODRIGUES, W. S.; LIMA FILHO, M. M. S.; ALVES, J. J. F.; OLIVEIRA, T. M. B. F. Heavy metals uptake on *Malpighia emarginata* D.C. seed fiber microparticles: Physicochemical characterization, modeling and application in landfill leachate. **Waste Management**, v. 78, p. 356-365, 2018.

TAN, C.; YAXIN, Z.; HONGTAO, W.; WENJING, L.; ZEYU, Z.; YUANCHENG, Z.; LULU, R. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, n. 7, p. 47-54, 2014.

TANG, X.; WEI, X.; CHEN, S. Continuous Pyrolysis Technology for Oily Sludge Treatment in the Chain-Slap Conveyors. **Sustainability**, v. 11, n. 13, p. 3614-3624, 2019.

TAURISANO, V.; ANZELMO, G.; POLI, A.; NICOLAUS, B.; DONATO, P. D. Re-use of agro-industrial waste: recovery of valuable compounds by eco-friendly techniques. **International Journal of Performability Engineering**, v. 10, n. 4, p. 419-425, 2014.

TEMIZ, A.; AKBAS, S.; PANOV, D.; TERZIEV, N.; ALMA, M. H.; PARLAK, S.; KOSE, G. Chemical composition and efficiency of bio-oil obtained from giant cane (*Arundo donax* L.) as a wood preservative. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2084-2098, 2013.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

- TRÖGER, N.; RICHTER, D.; STAHL, R. Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 158-165, 2013.
- UCZAY, J.; LAZZARI, R.; RODRIGUES, R. B.; PIANESSIO, D.; ADORIAN, T. J.; MOMBACH, P. I. Utilização de resíduos de frutas em dietas para piava. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 41, n. 2, p. 227-237, 2015.
- URBAN, B.; SHIRAZI, Y.; MADDI, B.; VIAMAJALA, S.; VARANASI, S. Flash pyrolysis of oleaginous biomass in a fluidized-bed reactor. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 8326-8334, 2017.
- VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.
- VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, 2010.
- VANGDAL, E.; PICCHI, V.; FIBIANI, M.; LO RCALZO, R. Effects of the drying technique on the retention of phytochemicals in conventional and organic plums (*Prunus domestica* L.). **LWT – Food Science and Technology**, v. 85, p. 506-509, 2017.
- VEIGA, T. R. L. A.; LIMA, J. T.; DESSIMONI, A. L. A.; PEGO, M. F. F.; SOARES, J. R.; TRUGILHO, P. F. Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, v. 23, p. 529-536, 2018.
- WANG, H.; YUAN, X.; ZENG, G.; LENG, L.; PENG, X.; LIAO, K.; PENG, L.; XIAO, Z. Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 19, p. 11552-11564, 2014.
- WEI, S.; ZHU, M.; SONG, J.; PENG, P. 2017. Comprehensive characterization of biochars produced from three major crop straws of China. **BioResources**, v. 12, n. 2, p. 3316-3330, 2017.
- XUEYONG, R.; WENLIANG, W.; JINSHENG, G.; PENG, W.; JIANMIN, C. Design and application of a novel fluidized bed biomass pyrolysis liquefaction equipment. **2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering IPCBEE**, v. 14, p. 198-200, 2011.

YAMASHITA, F. Produtos de acerola: estudos da estabilidade de vitamina C. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 1, p. 92-94, 2003.

YANG, X.; ZHANG, S.; JU, M.; LIU, L. Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. **Applied Sciences**. v. 9, p. 1-25, 2019.

YUAN, H.; LU, T.; HUANG, H.; ZHAO, D.; KOBAYASHI, N.; CHEN, Y. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 284-289, 2015.

YUAN, P.; WANG, J.; PAN, Y.; SHEN, B.; WU, C. Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation, application and prospect. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 473-490, 2019.

ZAZYCKI, M. A. **Adsorção de metais (Au, Cu, Ni) presentes em lixiviados de contactores de telefones celulares**. 2016. 57 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

ZHANG, G.; ZHANG, Q.; SUN, K.; LIU, X.; ZHENG, W.; ZHAO, Y. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2594-2601, 2011.

ZHANG, W.; MAO, S.; CHEN, H.; HUANG, L.; QIU, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 545-552.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, p. 902-913, 2017.

ZHAO, S.; TA, N.; WANG, X. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. **Energies**, v. 10, n. 9, 1293, 2017.