



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS DE PALMAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

YARA KARLA DE SALLES NEMET

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOPRODUTOS DA PIRÓLISE DE
BIOMASSA DE BARU (*Dipteryx alata* Vog) E SEU POTENCIAL
COMO COADJUVANTES TECNOLÓGICOS**

Palmas-TO
2020

YARA KARLA DE SALLES NEMET

**CARACTERIZAÇÃO DE BIOPRODUTOS DA PIRÓLISE DE
BIOMASSA DE BARU (*Dipteryx alata* Vog) E SEU POTENCIAL
COMO COADJUVANTES TECNOLÓGICOS**

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Tocantins, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Linha de Pesquisa: Biotecnologia aplicada à Indústria de Alimentos.

Orientadora: Prof^a Dra Magale Karine Diel Rambo.

Palmas-TO
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

N433c Nemet, Yara Karla de Salles.
CARACTERIZAÇÃO DE BIOPRODUTOS DA PIRÓLISE DE
BIOMASSA DE BARU (*Dipteryx alata* Vog) E SEU POTENCIAL
COMO COADJUVANTES TECNOLÓGICOS. / Yara Karla de Salles
Nemet. – Palmas, TO, 2020.

70 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do
Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-
Graduação (Mestrado) em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2020.

Orientadora : Magale Karine Diel Rambo

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Biocarvão. 4. Coadjuvantes. I. Título

CDD 664

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de
qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que
citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime
estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da
UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

FOLHA DE APROVAÇÃO

YARA KARLA DE SALLES NEMET

CARACTERIZAÇÃO DE BIOPRODUTOS DA PIRÓLISE DE BIOMASSA DE BARU (*Dipteryx alata Vog*) E SEU POTENCIAL COMO COADJUVANTES TECNOLÓGICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Alimentos. Foi avaliada para obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Alimentos e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora.

Data da aprovação: 18/05/2020

Banca Examinadora:



Prof. Dr^a Claudia Cristina Auler do A. Santos

UFT



Prof. Dr^a Michelle da Cunha Abreu Xavier

UFT



Prof^a Dr^a Magale Karine Diel Rambo

Orientadora – UFT

Palmas, 2020

“Melhor é fim das coisas do que o princípio delas.”

Ec 7:8

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por ter me guiado até aqui, pelas misericórdias que se renovaram a cada manhã.

A minha mãe, Marilda, por acreditar em mim e estar sempre ao meu lado.

Ao meu esposo Fábio, pelo carinho, paciência e por estar ao meu lado em mais uma conquista.

A minha amiga Wélere, que me incentivou na busca deste sonho.

A minha orientadora profa. Dra. Magale, pelo apoio, orientação e por ajudar nesta conquista.

Aos colegas de trabalho do setor de sorologia do Hemocentro Coordenador de Palmas pelo apoio, incentivo e compreensão durante toda esta jornada.

A chefe e amiga Eveline Leão, por sempre acreditar em mim.

A Universidade Federal do Tocantins-UFT, por disponibilizar a infra-estrutura na realização desta pesquisa.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuí para que tudo isto se realizasse

RESUMO

A biomassa vegetal é uma mistura complexa constituída em especial por celulose, hemicelulose e lignina e é de grande importância como fonte de recursos renováveis, em virtude da produção de resíduos e do seu potencial na geração de produtos de alto valor agregado. Neste trabalho, realizou-se a caracterização físico-química dos resíduos de baru (biomassa bruta) do endocarpo e mesocarpo, a fim de avaliar seu potencial como fonte de coadjuvantes tecnológicos. Para tal, os resíduos foram submetidos a processos de hidrólise ácida e pirólise lenta. Do processo de hidrólise obteve-se um líquido rico em açúcares e um resíduo sólido (rico em lignina) o qual foi pirolizado, da mesma forma que a biomassa bruta. Após a obtenção dos biocarvões, estes foram ativados utilizando-se o cloreto de zinco como reagente de ativação química. As amostras de biocarvões foram caracterizadas com técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho médio, análise térmica, análise aproximada e elementar, análise superficial e adsorção de carboidratos. Os bio-óleos foram identificados e quantificados através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). O percentual de biocarvão obtido foi de 50,30% para o mesocarpo e 49,19% para o endocarpo a partir da amostra bruta. Para amostra hidrolisada o rendimento foi de 48,50% para o mesocarpo e 47,90% para o endocarpo. Foram encontrados baixos teores de cinzas (<0,56%) em todos os biocarvões e altos teores de carbonos (>70%). Os biocarvões ativados das amostras brutas e hidrolisadas da fração endocarpo do Baru apresentaram valores significativamente maiores (>600 m²/g) para área superficial quando comparados com o carvão ativado comercial. O percentual de adsorção de carboidratos encontrado nos carvões de baru (independente da fração e processo) foram menores que a adsorção registrada para o carvão ativado comercial, o que é desejável nas indústrias alimentícias. Quanto ao rendimento de bio-óleo, obteve-se para amostra bruta os valores de 30,30% para mesocarpo e 38,50% para o endocarpo, enquanto que para a amostra hidrolisada 33,10% para o mesocarpo e 37,90% para o endocarpo. Entre os principais insumos encontrados no bio-óleo estão o ácido cis-vacênico (36%), ácido n-hexacanoico (31%) e o guaiacol (28,68%). Com base nesses resultados, é possível concluir que os resíduos de baru apresentam elevado potencial de aplicação para fornecer adjuvantes tecnológicos nas indústrias de alimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa, biocarvão, bio-óleo, pirólise, hidrólise.

ABSTRACT

Vegetable biomass is a complex mixture consisting in particular of cellulose, hemicellulose and lignin and is of great importance as a source of renewable resources, due to the production of waste and its potential in the generation of products with high added value. In this work, the physical-chemical characterization of baru residues (crude biomass) from the endocarp and mesocarp was carried out, in order to evaluate its potential as a source of technological assistants. For this, the residues were submitted to acid hydrolysis and slow pyrolysis processes. From the hydrolysis process, a liquid rich in sugars and a solid residue (rich in lignin) were obtained, which was pyrolyzed, in the same way as crude biomass. After obtaining the biocarbons, they were activated using zinc chloride as a chemical activation reagent. The biochar samples were characterized with analytical techniques such as mid-infrared spectroscopy, thermal analysis, approximate and elementary analysis, surface analysis and carbohydrate adsorption. Bio-oils were identified and quantified through gas chromatography coupled with mass spectrometry (CG-EM). The percentage of biochar obtained was 50.30% for the mesocarp and 49.19% for the endocarp from the crude sample. For hydrolyzed sample the yield was 48.50% for the mesocarp and 47.90% for the endocarp. Low ash contents (<0.56%) were found in all biocarbons and high carbon contents (> 70%). The activated biocarbons of the crude and hydrolyzed samples of the endocarp fraction of Baru showed significantly higher values (> 600 m² / g) for surface area when compared with commercial activated carbon. The percentage of carbohydrate adsorption found on baru coals (regardless of fraction and process) was lower than the adsorption recorded for commercial activated carbon, which is desirable in the food industries. As for the bio-oil yield, the values of 30.30% for mesocarp and 38.50% for the endocarp were obtained for the crude sample, while for the hydrolyzed sample 33.10% for the mesocarp and 37.90% to the endocarp. Among the main inputs found in bio-oil are cis-vaccenic acid (36%), n-hexacanoic acid (31%) and guaiacol (28.68%). Based on these results, it is possible to conclude that baru waste has a high application potential to provide technological adjuvants in the food industries

KEYWORDS: Biomass, biochar, bio-oil, pyrolysis, hydrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - (a) Fruto do baru (<i>Dipteryx alata</i> Vog.) sem amêndoa e (b) fruto moído e peneirado	16
Figura 2 - Representação esquemática dos procedimentos experimentais que foram realizados no trabalho	17
Figura 3 - Reator de leito fixo onde foram realizadas a pirólise.....	22
Figura 4 - Fruto do baru: amêndoa e casca	26
Figura 5 - Composição Típica da Biomassa Vegetal.....	28
Figura 6 - Formação da cadeia de celulose	29
Figura 7 - Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e p- cumarílico.....	30
Figura 8 - Esquema de Broido-Shafizadeh para reações de pirólise de biomassa ...	31
Figura 9 - Biocarvão obtido através da pirólise	40
Figura 10 - Rendimento do biocarvão (<i>biochar</i>) da pirólise.....	41
Figura 11 - Espectroscopia de Infravermelho do biocarvão de amostra bruta e hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de Baru	46
Figura 12 - (a) TGA das amostras brutas e dos biocarvões das amostras hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de Baru e (b) DTG das amostras brutas e dos biocarvões das amostras hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de Baru.	48
Figura 13 - Bio-óleo obtido da pirólise.....	50
Figura 14 - Rendimento do Bio-óleo da pirólise	50
Figura 15 - Composição química dos bio-óleos do mesocarpo e endocarpo do baru.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento de produto por métodos de pirólise.....	32
Tabela 2 - Composição Química representativa de líquidos de pirólise	36
Tabela 3 - Análise físico-química da biomassa bruta do mesocarpo e endocarpo do Baru.....	38
Tabela 4 - Análise aproximada, elementar, pH e poder calorífico dos biocarvões e biocarvões ativados.....	42
Tabela 5 - Área Superficial dos biocarvões e biocarvões ativados de amostras brutas e hidrolisadas do mesocarpo e endocarpo de baru.....	44
Tabela 6 - Adsorção de Carboidratos.....	45
Tabela 7 - Análises de pH e densidade do bio-óleo obtidos de amostras brutas e hidrolisadas.	51
Tabela 8 - Determinação quantitativa dos compostos mais presentes nas amostras brutas e hidrolisadas de bio-óleo de mesocarpo e endocarpo de Baru.....	53
Tabela 9 - Balanço econômico aproximado da produção de biocarvão ativado do mesocarpo e endocarpo do Baru	56
Tabela 10 - Compostos de bio-óleo comercializáveis obtidos da pirólise do mesocarpo e endocarpo do Baru.	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ART: Açúcar redutor total
ASAP: Analisador de poros e área superficial
BB: Biomassa Bruta
BET: Brunauer, Emmett, Teller
C: Carbono
BAB: Biocarvão de amostra bruta
BAH: Biocarvão de amostra hidrolisada
BAAB: Biocarvão Ativado de Amostra Bruta
BAAH: Biocarvão Ativado de Amostra
CAI: Cinza ácida insolúvel
CF: Carbono fixo
CG/EM: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CO₂: Gás Carbônico
CZ: Cinzas
DNS: Dinitrosalicílico
DTG: Termogravimetria Derivada
FDA: Fibra em detergente ácido
FDN: Fibra em detergente neutro
FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g: gramas
H: Hidrogênio
H₂O: Água
H₃PO₄: Ácido fosfórico
HCl: Ácido clorídrico
HHV: Poder calorífico
LAS: Lignina ácido solúvel
LT: Lignina total
LK: Lignina de Klason
Kg: Quilograma
K₂CO₃: Carbonato de potássio
MV: Material Volátil
N: Nitrogênio
nm: Nanômetro
O: Oxigênio
PCS: Poder Calorífico Superior
ph: Potencial Hidrogeniônico
RIA: Resíduo insolúvel em ácido
S: Enxofre
SO₂: Dióxido de enxofre
TGA: Análise Termogravimétrica
UFT: Universidade Federal do Tocantins
IUPAC: International de Química Pura e Aplicada
UV: Ultravioleta
ZnCl₂: Cloreto de zinco
NIST: National Institute of Standards and Technology

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.2 Análises.....	16
3.2.1 Composição físico-química	18
3.2.1.1 Análise Aproximada.....	18
3.2.2 Determinação de Extrativos	19
3.2.3 Hidrólise ácida.....	19
3.2.3.1 Conteúdo de Lignina	19
3.2.4 Teor de Hemicelulose e Celulose.....	20
3.2.5 Análise Elementar	20
3.2.6 Poder Calorífico Superior (PCS)	21
3.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	21
3.2.8 Determinação de pH	21
3.2.9 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	21
3.2.10 Área superficial.....	21
3.3 Pirólise.....	22
3.3.1 Biocarvão (<i>biochar</i>)	23
3.3.1.1 Ativação Química dos Biocarvões.....	23
3.3.1.2 Adsorção de Carboidratos.....	23
3.3.2 Bio-óleo	24

3.3.2.1 Determinação da Densidade	24
3.3.2.2 Determinação de pH do Bio-óleo	24
3.3.2.3 Cromatografia Gasosa Acoplada á Espectrometria de Massas (CG/EM)	24
3.3.3 Balanço Econômico.....	25
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1 Fruto do Baru	26
4.2 Biomassa.....	27
4.2.1 Estrutura da Biomassa	28
4.3 Pirólise.....	30
4.3.1 Classificação dos processos de pirólise	31
4.3.2 Produtos da pirólise.....	32
4.3.2.1 Biocarvão	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 Caracterização físico-química da biomassa bruta	38
5.2 Pirólise.....	40
5.2.1 Biocarvão (<i>Biochar</i>).....	40
5.3 Espectroscopia no Infravermelho Médio (FTIR)	46
5.4 Análise Térmica.....	47
5.5 Bio-óleo	50
5.6 Balanço econômico aproximado	55
REFERÊNCIAS.....	59
APÊNDICE	68

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento exacerbado da população e a exploração indiscriminada dos recursos naturais, observa-se uma clara tendência de esgotamento destes recursos. Com isso, parece claro que a biomassa produzida a partir de resíduos será, num futuro muito próximo, a principal fonte de recursos para obtenção de energia e de adjuvantes tecnológicos (RAMBO et al., 2020).

As espécies de plantas nativas do cerrado têm se destacado por apresentar potencial com forte apelo social e econômico, constituindo matéria-prima disponível e renovável para obtenção de bioprodutos de valor agregado (LANCEFIELD et al., 2017; BLAMEY et al., 2017).

O Baru (*Dipteryx alata* Vog.) é um fruto nativo do cerrado brasileiro pertencente à família Faboideae. É muito utilizado devido à sua diversidade de aplicação, como uso alimentar, madeireiro, medicinal, industrial, paisagístico e na recuperação de áreas degradadas. A grande adaptabilidade do baru resulta em alta produtividade, com frutos e sementes de boa qualidade (FERREIRA et al., 2018).

O fruto apresenta uma semente comestível, comumente conhecida como amêndoa, um mesocarpo fibroso e adocicado e um endocarpo lenhoso na parte interna (TAKEMOTO et al., 2001; SANO et al., 2004; LEMOS et al., 2012; BENTO et al., 2014). Existe o interesse econômico e ambiental, pois ao se retirar a amêndoa, as cascas residuais (mesocarpo e o endocarpo) são descartadas diretamente no meio ambiente.

Devido às características físico-químicas dos resíduos de baru, constituídos principalmente por amido, lignina, carboidratos, vitaminas e óleos essenciais (LEMOS et al., 2012), a biomassa pode ser aproveitada por um processo químico e termoquímico, conhecidos como hidrólise e pirólise, respectivamente, nos quais produtos de grande valia como bio-óleos e biocarvões são obtidos a baixo custo, com grande potencial de uso nas indústrias alimentícia, química e farmacêutica (MELIGAN et al., 2012).

Alguns dos insumos encontrados nos bio-óleos (vanilina, eugenol, siringaldeído, isoeugenol e ácido acético) têm ampla utilização na indústria alimentícia (POLONIO e PERES, 2009). A vanilina, por exemplo, é o principal

componente da essência de baunilha, muito utilizada na indústria de produtos alimentares. Já o isoeugenol, um produto de isomerização do eugenol, é utilizado como material de partida na obtenção da vanilina (POLONIO e PERES, 2009). O eugenol e o siringaldeído têm suas aplicações voltadas como aromatizantes e aditivos de bebidas e alimentos, sendo usados para conferir sabor artificial em alimentos (BRIDGWATER, 2004). E o ácido acético, conhecido popularmente como vinagre, é utilizado como conservante na indústria de alimentos.

Por fim, o resíduo sólido que permanece após processos de hidrólise, pode ser pirolisado para obtenção de biocarvões, muito utilizados nas indústrias alimentícias como agente de purificação na fabricação de refrigerantes e sucos, em processos de imobilização de enzimas, entre outros (GOPINATHAN et al., 2017; SANTOS, 2016). Além do mais, o biocarvão pode ser diretamente aplicado no solo como fertilizante, aumentando a produção de alimentos (SIMANSKY e JURIGA, 2018).

Desta forma o presente trabalho contempla o ciclo de aproveitamento total de uma biomassa residual lignocelulósica com formação de bioprodutos de alto valor tecnológico, os quais podem retornar novamente ao solo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Caracterizar os bioprodutos produzidos na pirólise das biomassas do mesocarpo e endocarpo de baru (a partir das biomassas brutas e hidrolisadas) e demonstrar seu potencial de aplicação como adjuvantes tecnológicos.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades físico-químicas das biomassas de baru;
- Realizar a pirólise lenta da biomassa bruta e da biomassa hidrolisada para obtenção dos bioprodutos (bio-óleo e biocarvão);
- Realizar a ativação dos biocarvões e avaliar sua capacidade como adsorventes;
- Caracterizar os biocarvões resultantes da pirólise;
- Caracterizar e quantificar os bio-óleos;
- Realizar o balanço econômico do processo obtido para avaliar a viabilidade econômica do aproveitamento destes resíduos.

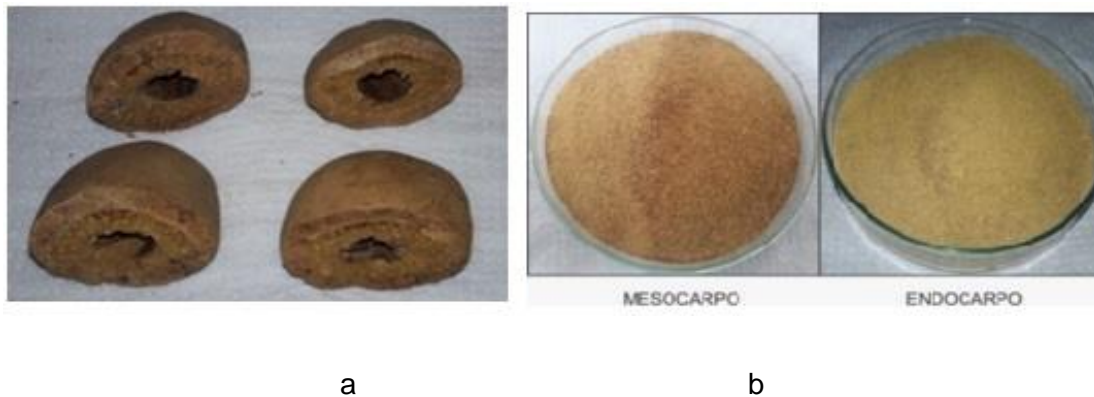
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

Os frutos do Baru (*Dipteryx alata* Vog.) utilizados neste trabalho foram coletados em Porangatu, estado de Goiás, Brasil, em outubro de 2017, e foram armazenados em embalagens plásticas de polietileno em temperatura ambiente.

As amêndoas do Baru foram retiradas manualmente como auxílio de uma faca (Figura 1a). Os frutos foram secos em estufa com circulação de ar (Solid Steel SSD 110L) a 105 °C por 12 h, e o mesocarpo e o endocarpo foram separados manualmente. Após a separação o mesocarpo e endocarpo do Baru foram triturados em moinho (moinho de tipo Willye, modelo star FT 50, marca Fortenox), na sequência foram peneirados até o tamanho de partículas de 48 mesh e armazenadas em frascos de vidros herméticos em temperatura ambiente (Figura 1b).

Figura 1 - (a) Fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.) sem amêndoa e (b) fruto moído e peneirado

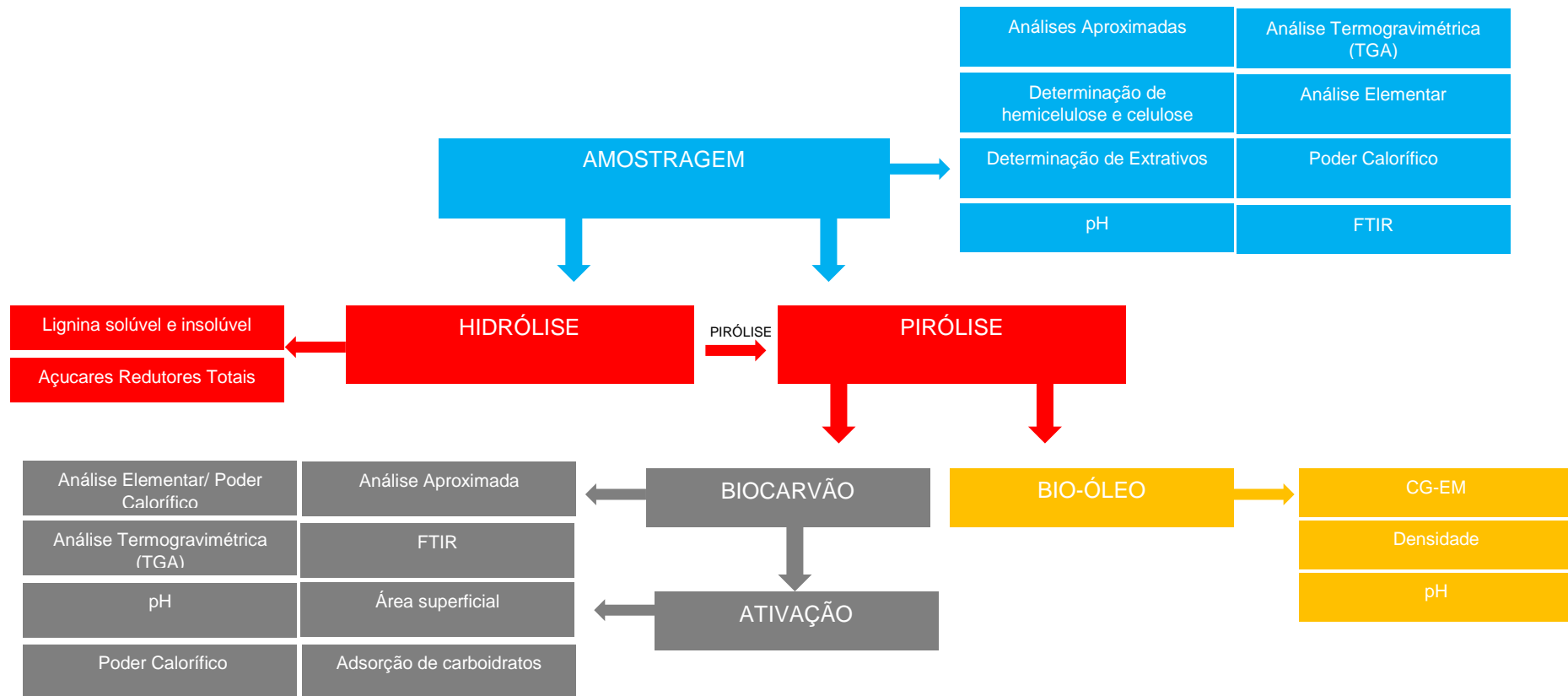


Fonte: Autor (2018).

3.2 Análises

O diagrama a seguir (Figura 2) refere-se à parte experimental que foi desenvolvida neste trabalho.

Figura 2 - Representação esquemática dos procedimentos experimentais que foram realizados no trabalho



Fonte: Autor (2018).

3.2.1 Composição físico-química

3.2.1.1 Análise Aproximada

Para as análises aproximadas foram determinados os teores de umidade, cinzas, matéria volátil (MV) e carbono fixo (CF) na amostra bruta e nos biocarvões (hidrolisados e brutos).

Para o teor de umidade, amostras em duplicata de 1 g de biomassa, foram aquecidas a 105 °C em estufa (Solid Steel SSD 110L) durante 12 horas. Em seguida, foram colocados em dessecador por 20 minutos para resfriamento. O teor de umidade foi determinado pela Equação 1 (ASTM-D3174, 2004):

$$Umidade \% = \frac{M_i - M_v}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde: M_i é a massa em gramas da amostra usada

M_v é a massa em gramas da amostra após a secagem

O conteúdo de matéria volátil (MV) foi determinado usando 1 g de amostra, em duplicata, previamente seca, em mufla a 550 °C por 8 minutos. A amostra foi retirada e colocada em dessecador para ser resfriada, sendo finalmente pesada e seu teor de MV calculado de acordo com a Equação 2 (ASTM-D3175, 2007).

$$MV \% = \frac{M_i - M_v}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

O teor de cinzas (CZ) foi determinado em mufla por um período de 12 h a 550 °C. A determinação de cinzas é expressa como porcentagem de resíduo (material orgânico) que permanece após a oxidação a 550 °C (ASTM-D3174, 2004).

$$CZ(\%) = \frac{M_v \times 100}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

O teor de carbono fixo (CF) é uma medida indireta e foi calculado pela Equação 4:

$$CF (\%) = 100 - (CZ + MV) \quad (4)$$

3.2.2 Determinação de Extrativos

Este procedimento foi realizado em um extrator Soxhlet, onde tempos de reação (5 h) foram associados a altas concentrações de etanol (95%). Os cartuchos de extração receberam aproximadamente 3 g de cada amostra bruta de biomassa, em seguida, foram cobertos com algodão e levados ao extrator, com 190 mL de etanol (NREL/TP510-42618, 2011a).

Após o final do refluxo, os cartuchos foram retirados e colocados em placas de petri no balcão por 48 h para serem secos. Após 48 h, o teor de umidade da amostra extraída foi novamente determinado, de modo que o teor de extrativos foi calculado de acordo com a perda de peso após a extração. As amostras finais e iniciais foram pesadas, subtraídas e, assim, o conteúdo extrativo foi determinado a partir da Equação 5:

$$\% \text{ Extrativo} = \frac{\text{massa extraída}}{\text{massa da amostra bruta}} \times 100 \quad (5)$$

3.2.3 Hidrólise ácida

As amostras brutas foram submetidas a um processo de hidrólise ácida de dois estágios (NREL/TP510-42619, 2011b). No primeiro passo, a amostra e o ácido sulfúrico a 72% (3 mL) foram transferidos para um banho-maria, mantidos a 60 °C durante um período de 1 h, e agitados a cada 10 min. Na segunda etapa, foram adicionados 84 mL de água e a amostra foi transferida para autoclave (autoclave vertical, Phoenix) por 1 h a 120 °C. Os tubos de pressão foram filtrados em cadinhos de porosidade média (10 a 15 µm) utilizando uma bomba à vácuo (LT 65, Limatec, acoplado), e o resíduo sólido foi armazenado para futuras pirólises.

3.2.3.1 Conteúdo de Lignina

O resíduo insolúvel em ácido (RIA) ficou retido nos cadinhos filtrantes e levados à estufa a 105 °C e em seguida foram mantidos na mufla por 4 h a 575 °C, para obtenção da cinza ácida insolúvel (CAI). Por diferença de RIA e CAI, obtém-se o teor de lignina insolúvel, conhecida também como Lignina de Klason (LK). Já a solução líquida contém todos os açúcares hidrolisados, além da lignina ácido solúvel (LAS), e qualquer outros componentes ácidos solúveis da biomassa. Para LAS, o

comprimento de onda foi de 294 nm e a solução de H₂SO₄ a 4% foi usada como branco. A lignina total (LT) é a soma de LK + LAS (NREL/TP510-42618, 2011a).

3.2.3.2 Quantificação de Teor de Açúcares Redutores Totais

Para a mistura da solução hidrolisada com o reagente ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), utilizou-se 1 mL do reagente DNS para cada 1 mL do hidrolisado. A solução foi fervida durante 5 min e depois arrefecida em banho de água gelada e completado o volume (10 mL) com 8 mL de água. A absorbância foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (HACH/Germany, DR5000) a 540 nm. As concentrações de açúcares redutores totais foram calculadas a partir da curva padrão de D-glicose, e a conversão de açúcar foi determinada de acordo com a equação 6 (WEERACHANCHAI et al., 2014).

$$\text{Conversão de açúcar(\%)} = \frac{\text{Massa de açúcares redutores totais}}{\text{Massa de biomassa regenerada}} \times 100 \quad (6)$$

3.2.4 Teor de Hemicelulose e Celulose

Utilizaram-se metodologias de fibra em detergente ácido (FDA) e fibra em detergente neutro (FDN) para a determinação do conteúdo de hemiceluloses (TRUJILLO et al., 2010). A celulose foi calculada com base na diferença entre os teores de hemicelulose e lignina.

3.2.5 Análise Elementar

Amostras foram analisadas em duplicata, em um analisador Elementar de Carbono (C), Nitrogênio(N), Hidrogênio (H) e Enxofre (S) (Vario MACRO Cube - Hanau, Alemanha). Foram utilizadas as seguintes temperaturas: do tubo de combustão: 1150 °C; do tubo de redução: 850 °C; da coluna de CO₂: 240 °C; da coluna de H₂O: 150 °C e da coluna de SO₂: 230 °C.

Conhecendo-se os teores de C, N, H, S, e de cinzas (CZ), pode-se estimar por diferença, o teor de Oxigênio (O), segundo norma ASTM-D3176 e conforme a equação7:

$$O = 100 - CZ - C - H - N - S \quad (7)$$

3.2.6 Poder Calorífico Superior (PCS)

Conhecendo os teores de C, N, H, S, O e CZ, pode-se estimar o poder calorífico superior (PCS), segundo NREL/TP-433-7965, e conforme a equação 8:

$$PCS \left(\frac{kJ}{g} \right) = 0,3491xC + 1,1783xH + 0,1005xS - 0,1034xO - 0,0151xN - 0,0211xCZ \quad (8)$$

3.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimétrica foi realizada em um equipamento TG 209 Netzsch, na faixa de temperatura de 20 °C a 800 °C, em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 15 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ (TOMCZAK, 2010).

3.2.8 Determinação de pH

O medidor digital de pH(AKSO, AK90) foi utilizado para medir o valor das amostras brutas e dos biocarvões. As amostras foram misturadas com água destilada na proporção de 1:20 (m/v) para formar uma suspensão homogênea e após 1,5 h (BARDALAI e MAHANTA,2018) o pH foi determinado.

3.2.9 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Amostras de biomassa bruta e biocarvões foram analisadas em um espectrômetro Agilent Technologies (CARY 630 FTIR) de feixe único, no modo de reflectância difusa, na faixa de 650 a 4000nm (variação total) com incrementos de 0,5 nm e 32 varreduras (MATTOS et al., 2002).

3.2.10 Área superficial

As amostras de biocarvões e biocarvões ativados foram analisadas em equipamento ASAP (Micromeritics, modelo ASAP 2010, Chemisorption) e aquecidas sob vácuo a fim de remover umidade, e posteriormente, foram resfriadas e expostas ao gás de análise em uma série de pressões precisamente controladas, sob temperatura de tratamento de 30-350 °C (COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

3.3 Pirólise

As amostras brutas e os resíduos sólidos (30 g) que permaneceram após o processo de hidrólise foram submetidos a um processo de pirólise lenta em um reator de leito fixo tubular Pyrex a 500 °C por 30 min (figura 3).

Figura 3 - Reator de leito fixo onde foram realizadas a pirólise



Fonte: Autor (2018).

Os vapores e aerossóis de pirólise foram continuamente transferidos para armadilhas de clorofórmio no fluxo de hélio de 20 mL min⁻¹. Logo em seguida o reator foi resfriado para a retirada dos bioprodutos (PEDROZA et al., 2017) (figura 4).

O rendimento de biocarvão (%) foi definido pela equação 9.

$$\text{Rendimento de carvão (\%)} = \frac{(P - P_0) \times 100}{\text{Amostra (g)}} \quad \mathbf{(9)}$$

Onde:

P= Peso inicial

P₀ = Peso final

O rendimento do bio-óleo (%) foi definido pela equação 10:

$$\text{Conversão (\%)} = (\text{quantidade de bio-óleo} / \text{quantidade de amostra}) \times 100 \quad \mathbf{(10)}$$

3.3.1 Biocarvão (*biochar*)

Os biocarvões obtidos foram caracterizados através das análises aproximadas, elementar, pH, Infravermelho (FTIR), análise térmica, área superficial BET e Langmuir, conforme as metodologias já descritas anteriormente para a caracterização da biomassa bruta.

3.3.1.1 Ativação Química dos Biocarvões

A amostra de biocarvão (amostra bruta e hidrolisada) foi imersa em uma solução de cloreto de zinco - $ZnCl_2$, na concentração de 10 % m/v e na proporção de 1:5 (carvão:solução, massa:volume). A amostra foi imersa em solução e o sistema foi coberto com um filme plástico, permanecendo em repouso por 24 h. Decorrido este tempo, a amostra foi lavada com água destilada e seca em estufa a 110 ± 5 °C.

O material lavado foi colocado em um cadinho de cordierita, fechado com lã de rocha e uma placa de cordierita, e pirolisado novamente por tratamento térmico, em forno tipo vertical (Jung 815), a 600 ± 5 °C, a uma taxa de 10 °C·min⁻¹, sendo mantido nessa temperatura durante 2 h. O carvão ativado foi lavado com uma solução de ácido clorídrico - HCl, a $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para remoção e desobstrução dos poros. Ao final do processo, a amostra foi seca em estufa a 110 ± 5 °C por 24 h, e denominada de carvão ativado com tratamento químico. O rendimento de carvão ativado foi obtido através da equação 11 (COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

$$\text{Rendimento de carvão ativado}(\%) = \frac{(P_i - P_f) \times 100}{\text{Amostra (g)}} \quad (11)$$

P_i = Peso inicial

P_f = Peso final

3.3.1.2 Adsorção de Carboidratos

Os biocarvões (com e sem ativação) foram avaliados quanto à adsorção de carboidratos. Para o teste de adsorção (ESSIG et al., 1988) adicionou-se 50 mL de solução de carboidratos 50% sobre 0,50 g de carvão mantendo-se sob banho maria durante 15 min. Centrifugando-se (10.000 rpm) e filtrando-se as misturas após este período. Diluíram-se as soluções filtradas em $250 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e adicionaram-se 0,60 mL das soluções de fenol 0,5% e 3,00 mL de ácido sulfúrico concentrado a 0,60 mL das

soluções diluídas. Procedeu-se com análise em ultravioleta em comprimento de onda de 49 nm mensurando-se o teor de carboidratos (TC) pela fórmula:

$$TC = 1,125 \times D \times As / Ap \text{ (10)}$$

Onde: D= 10; As= Absorbância da amostra e Ap= Absorbância do padrão.

3.3.2 Bio-óleo

3.3.2.1 Determinação da Densidade

A análise de densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnômetro de vidro de 10 mL a uma temperatura de 20 °C (PEDROZA, 2011).

3.3.2.2 Determinação de pH do Bio-óleo

O pH do líquido pirolenhoso obtido foi determinado em pHmetro digital (TECNAL, modelo 3MP), a uma temperatura de 20 °C (PEDROZA, 2011).

3.3.2.3 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

As separações de CG/EM foram realizadas com um instrumento GC-EM QP2010 Plus equipado com uma coluna capilar Rtx-5MS WCOT (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A separação cromatográfica foi obtida com o seguinte programa de temperatura: 60 °C por 1 min (isotérmico), elevado a 7 °C min⁻¹ a 100 °C e depois a 4 °C min⁻¹ a 320 °C seguido de 10 min a 320 °C . O hélio foi usado como gás carreador a 1,90 mL/min. Os espectros de massa foram obtidos no modo IEI (com energia de ionização de 70 eV). A identificação do composto foi baseada na comparação de espectros de massa com o banco de dados da biblioteca NIST. Para análise quantitativa, devido à grande variedade de compostos detectados, curvas externas de calibração foram construídas misturando ésteres metílicos ou éteres metílicos dos seguintes padrões moleculares: ácido tridecanóico, octadecanol, ácido 16-hidroxihexadecanóico, ácido docosandioico, sitosterol e ácido cinâmico (MARTINI, 2009).

3.3.3 Balanço Econômico

O balanço econômico para estimar o saldo obtido a partir dos resíduos de Baru para a produção de carvão ativado foi realizado de acordo com o modelo de input-output (BEVILAQUA, 2010).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Fruto do Baru

O Baru (*Dipteryx alata* Vog.) é um fruto nativo do Cerrado. No Brasil, possui vários nomes populares, como: barujó, baruzeiro, bauí, bugreiro, cacau, cumbaru, cumaru, cumaru verdadeiro, feijão de coco, pau Amazônica (SANO et al., 2004). A espécie é nativa, mas não é exclusiva de uma determinada região. Com ocorrência nas regiões Centro-Oeste (Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Distrito Federal), Norte (Pará, Rondônia, Tocantins), Nordeste (Bahia, Maranhão, Piauí) e Sudeste (Minas Gerais e São Paulo) (LIMA e LIMA, 2014). Ocorre também em países vizinhos, alcançando o Paraguai, no complexo do Pantanal e Peru (BRAKO e ZARUCCHI, 1993).

O fruto é marrom claro, ovóide, levemente achatado e com cálice persistente. O mesocarpo tem polpa fibrosa e seca, o endocarpo é lenhoso, de cor marrom escura que protege apenas uma semente (amêndoa) elipsóide, com coloração marrom claro a escuro (figura 4) (ALMEIDA et al., 1998).

Figura 4 - Fruto do baru: amêndoa e casca



Fonte: (SANO et al., 2004).

Sano et al. (2004) destaca diversos usos da espécie, o uso alimentar da polpa e semente; o forrageiro, pois sua presença nas pastagens é benéfica em razão de seu uso como abrigo para o gado, do valor energético e nutricional das polpas dos frutos e manutenção da qualidade da forragem; o medicinal, através do óleo e casca do tronco; o uso da espécie em paisagismo e a recuperação das áreas degradadas; o uso do óleo na indústria alimentícia e farmacêutica e também na confecção do papel com a celulose da madeira.

A produção de frutos por planta pode chegar a 5.000 unidades, mas nem todas as árvores frutificam anualmente. Os poucos dados existentes sobre a periodicidade da oferta de frutos do baru têm mostrado que a produção é irregular (SANO e VIVALDI, 1996; BRITO, 2004).

Estimativas de rendimentos dos resíduos de baru podem ser calculados a partir da produção e da massa média das cascas (26 g). Levando-se em conta 5.000 unidades por árvores e a massa de 26 g da casca, pode-se obter 78 kg/árvore (SANO e VIVALDI, 1996). Ao observar a quantidade de resíduos que se pode obter por árvore, verifica-se a viabilidade do uso destes resíduos.

4.2 Biomassa

A biomassa é definida como toda a matéria orgânica de origem vegetal, que se origina da reação entre dióxido de carbono (CO_2 no ar), água (H_2O) e luz solar, ou seja, através do processo de fotossíntese, que armazena parte da energia solar nas ligações químicas de seus componentes (SOUZA, SORDI e OLIVA, 2002).

Quando as ligações adjacentes entre as moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas por queima, digestão ou decomposição, essas substâncias liberam sua energia química armazenada. O uso da biomassa como matéria-prima para conversão depende das propriedades químicas e físicas da molécula (MCKENDRY, 2002).

A energia presente na biomassa pode ser convertida (através de processos de conversão física, química e biológica) em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. O objetivo dessa conversão é converter materiais carbonáceos de baixa energia em bioprodutos economicamente viáveis (AÇMA, 2003).

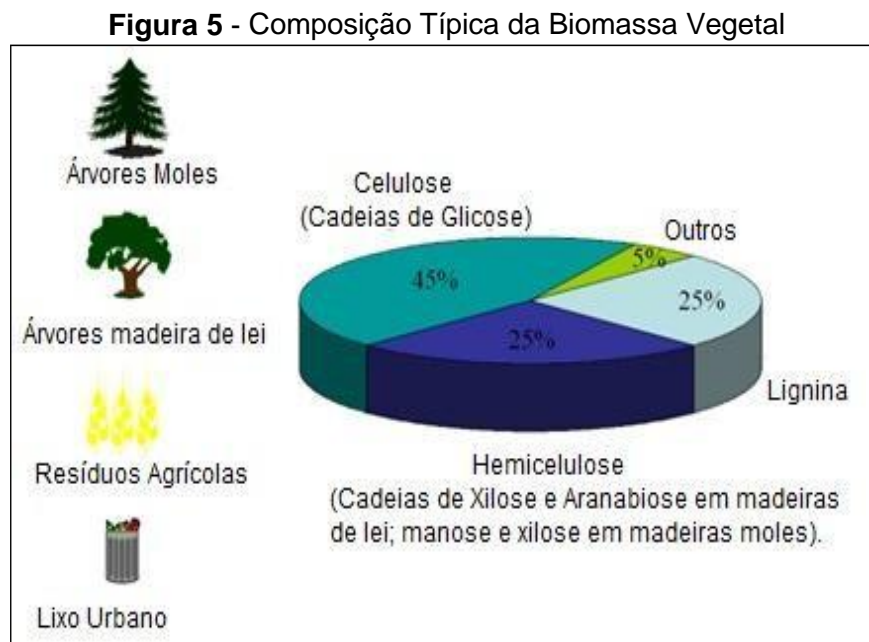
Werther et al. (2000) destaca que os materiais de biomassa com alto potencial incluem:

- Resíduos agrícolas como: palha, bagaço de cana, casca de café, casca de arroz, casca de baru, entre outros;
- Resíduos da floresta tais como lascas de madeira e serragem.

Os resíduos florestais representam 65% do potencial energético da biomassa, enquanto os resíduos agrícolas representam 33% (WERTHER et al., 2000).

4.2.1 Estrutura da Biomassa

Celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes da biomassa, com teores de aproximadamente 45%, 25% e 25%, respectivamente, como mostra a Figura 5 (MARTINI, 2009).

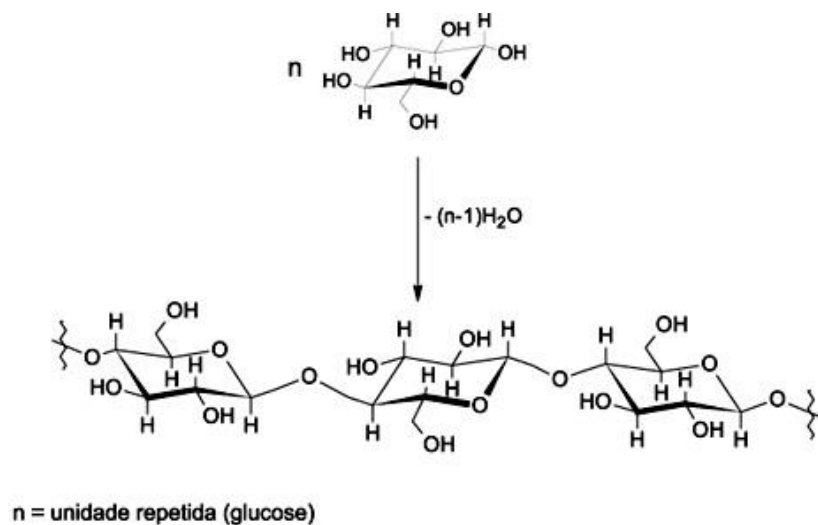


Fonte: (NOGUEIRA, 2007).

A celulose é a molécula orgânica mais abundante na superfície da Terra (ROWELL et al., 2005). Sua cadeia é formada por unidades de D-glicose (figura 3) formando um polímero de alto peso molecular (300.000 a 500.000 g/mol). É o principal componente da parede celular da fibra, possui uma estrutura linear e é composta por um único tipo de unidade de açúcar (PENEDO, 1980).

As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas de maneira compacta, de forma que suas fibras apontam regiões claramente cristalinas, devido ao elevado número de ligações de hidrogênio que resulta na forte interação entre suas moléculas, embora medidas de raios-X indicam que, a estrutura apresenta também regiões amorfas (PENEDO, 1980). A figura 6 indica a formação da cadeia de celulose através da união de unidades de β -D-glicose.

Figura 6 - Formação da cadeia de celulose



Fonte: (MORAIS et al., 2005).

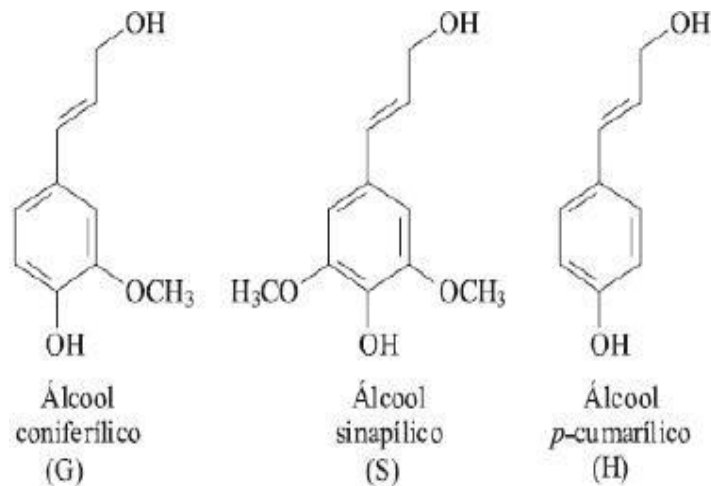
A hemicelulose também é um polissacarídeo, mas se distingue da celulose por ser composta por vários tipos de unidades de açúcares, com cinco ou seis átomos de carbono, exceto pela ramificação e pelo baixo grau de polimerização (peso molecular entre 25.000 e 35.000 g/mol) envolvendo as fibras de celulose (SANTOS, 2008).

A hemicelulose está intimamente relacionada à celulose e contribui para a composição estrutural da árvore. Quando as árvores estão sob stress, a hemicelulose está presente em grandes quantidades. Por exemplo, a madeira comprimida tem uma grande quantidade de D-galactose (um tipo de hemicelulose) e lignina (ROWELL et al., 2005).

A lignina é um constituinte cuja abundância na biomassa pode variar de 15 a 30%, sendo formada basicamente a partir de três precursores básicos que são os álcoois p-cumárilico, coniferílico e sinapílico (Figura 7). A sua estrutura basicamente

fenólica, é constituída por ligações de diferentes tipos, principalmente éter (C-O-C) e/ou carbono-carbono (SANTOS, 2008). A estrutura da lignina pode variar, dependendo de sua localização no vegetal e de fatores topoquímicos que podem afetar sua formação (ROWELL et al., 2005).

Figura 7 - Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico.



Fonte: (BARBOSA et al., 2008)

Os extrativos são compostos químicos da parede celular, geralmente formados a partir de ácidos graxos, álcoois, fenóis, terpenos, esteróides, resinas ácidas, ceras, e alguns outros tipos de compostos orgânicos. Estes compostos existem na forma de monômeros, dímeros e polímeros. A maioria dos extrativos são responsáveis pela cor, odor e durabilidade da biomassa (ROWELL et al., 2005). Como o próprio nome já diz extrativos são substâncias químicas presentes na madeira que podem ser extraídos usando solventes. Em alguns casos, os extrativos são classificados pelo tipo de solvente utilizado para extraí-los. Centenas de extrativos têm sido identificados e em alguns casos sua presença e função são bem compreendidos, já em outros casos, não é muito claro porque estão presentes.

4.3 Pirólise

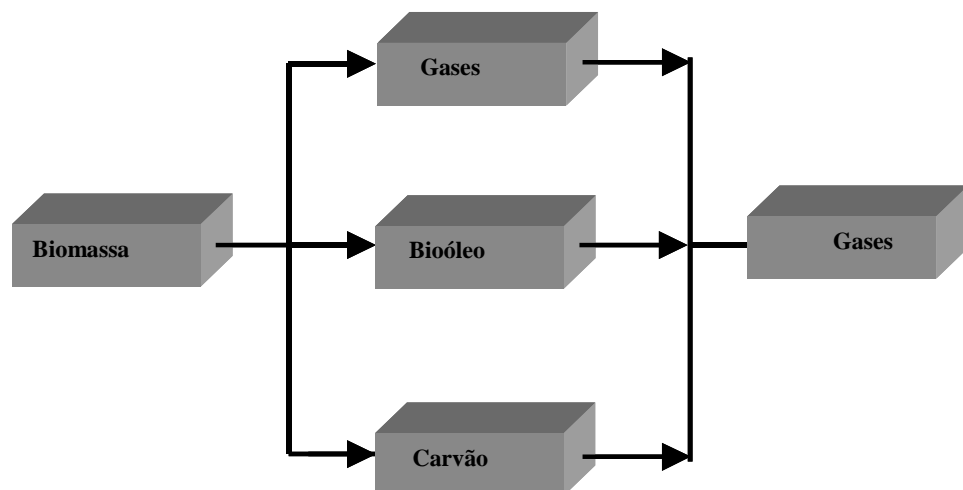
A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência de parte ou de todo o agente oxidante, ou até mesmo em um

ambiente em que a concentração de oxigênio possa impedir a gaseificação do material orgânico (PEDROZA, 2011).

Os produtos produzidos pelo processo de pirólise podem ser usados como óleo, gases e carvão com usos relacionados à indústria (KARAYILDIRIM, YANIK e YUKSEL, 2006).

Segundo Fagbemi et al. (2003) as reações da pirólise de biomassa podem ser resumidas no esquema universalmente conhecido como esquema de Broido-Shafizadeh. A figura 8 demonstra a inter-relação entre os produtos formados a partir da degradação da biomassa, originando gases, bio-óleo ou alcatrão e carvão, e a formação de gases a partir a partir da termodegradação dos produtos primários, em virtude de reações secundárias.

Figura 8 - Esquema de Broido-Shafizadeh para reações de pirólise de biomassa



Fonte: (FAGBEMI et al., 2003)

4.3.1 Classificação dos processos de pirólise

O processo pirolítico pode ser classificado em pirólise lenta, intermediária e rápida (CARDOSO, 2004).

A pirólise lenta é um processo de conversão térmica em que a biomassa é submetida a aquecimento em baixas temperaturas, baixa taxa de aquecimento e elevado tempo de permanência sob atmosfera inerte (BRIDGWATER, 2004).

A pirólise intermediária é caracterizada pela alta taxa de aquecimento e de transferência de calor, em atmosfera inerte, a temperatura é de 500 °C com tempo

de permanência de até 20 segundos, para maiores rendimentos dos líquidos. Os vapores obtidos do reator são resfriados produzindo produtos sólidos, líquidos e gasosos. É o processo mais utilizado em diversos países (CARDOSO, 2004). Por fim, a pirólise rápida utiliza temperatura entre 400-750 °C com elevada taxa de aquecimento e tempo de permanência 0,5 segundos a fim de evitar reações paralelas dos produtos primários (GRAHAM et al., 1984).

Segundo Martins et al. (2007) os rendimentos dos bioprodutos sofrem influência dos seguintes parâmetros: temperatura máxima, taxa de aquecimento, tamanho de partículas, tempo de permanência, conforme a tabela 1.

Tabela 1 - Rendimento de produto por métodos de pirólise.

TIPO DE PIRÓLISE	CONDIÇÕES		RENDIMENTOS (%)		
	Temperatura (° C)	Permanência	Biocarvão	Bio-óleo	Bio-gás
Lenta	(250-500)	5-30 min	35	30	35
Intermediária	(320 - 500)	10-20 seg	20	50	30
Rápida	(400 -750)	1 - 5 seg	12	75	13

Fonte: (BROWNSORT, 2009)

4.3.2 Produtos da pirólise

4.3.2.1 Biocarvão

Para Demirbas (2000) o carvão, um resíduo rico em carbono, também conhecido como *biochar*, é formado a partir da lignina presente na biomassa, sob condições reacionais suaves, o que resulta na quebra das ligações relativamente fracas, tais como das ligações aril-alquil-éteres, resultando na formação de estruturas condensadas mais resistentes.

Dependendo da temperatura da carbonização e do material utilizado, o carvão pode ter diferentes composições (SUN et al., 2014). Estudos demonstraram que as propriedades microporosas do biocarvão dependem da origem e estrutura do material lignocelulósico, sendo este constituído principalmente por hemicelulose, celulose e lignina. Visto que as taxas de decomposição térmica destes constituintes

ocorrem em intervalos de temperaturas distintas, tornando a transformação térmica de cada componente altamente dependente das condições experimentais da pirólise (CAGNON et al., 2009).

O *biochar* é uma alternativa promissora na resolução de problemas ambientais, podendo ser usado para muitas finalidades. O uso primário é como combustível (carvão vegetal) para a produção de calor (FOONG, 2020). Atualmente há estudos para a utilização do *biochar* como carvão ativado para adsorção de poluentes, uma vez que apresenta uma grande área superficial devido aos microporos desenvolvidos durante a pirólise (BATISTA et al., 2018).

Uma opção atualmente estudada para o biocarvão é a aplicação na correção do solo, atuando como fertilizantes e no armazenamento de carbono. No solo, o biocarvão aumenta a capacidade de absorção de água e nutrientes, reduzindo a necessidade de fertilizantes (SIMANSKY e JURIGA, 2018; BATISTA et al., 2018).

Miranda, Veras e Ghesti (2020) realizaram a pirólise lenta ($2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $430\text{ }^{\circ}\text{C}$) de sementes de pequi para produção de carvão vegetal e bio-óleo para geração combinada de calor e energia. Conseguiram obter 40% de carvão e 43% de bio-óleo. A análise de componentes de sementes de pequi mostraram um alto teor de extrativos (40,73%), lignina (36,99%), carbono de 55,1% e poder calorífico de 25 MJ kg^{-1} .

Pariyar et al. (2020) realizaram pirólise de resíduos orgânicos, como pó de serra de pinheiro e cascas de arroz, para fins ambientais e aplicação agrícola, em quatro temperaturas diferentes ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os autores relataram aumento da área da superfície dos biocarvões nas temperaturas de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, de 3,39 para $443,79\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o pó de serra e de 11,61 a $280,97\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para a casca de arroz. Obtiveram ótimos valores de carbono, 55,31% e 48,47% a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, para pó de serra e a casca de arroz.

Miranda (2017) realizou a pirólise lenta das cascas da árvore de jatobá, cascas do fruto do baru e caroço de pequi como potenciais para aplicação a sistemas de gaseificação. A temperatura da pirólise ($430\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) o tempo de residência (7 h e 3,5 h), tamanho de partícula ($>40\text{ mesh}$ e $<60\text{ mesh}$), e a taxa de aquecimento ($2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) foram avaliadas. O autor relatou melhores rendimentos para o biocarvão da casca da árvore de jatobá (38,11%). De forma geral o autor observou que altas temperaturas de pirólise, reduzem o teor de voláteis

e a densidade elevando o poder calorífico superior (PCS) e o teor de cinzas no carvão..

4.3.2.2 Biocarvão Ativado

O carvão ativado é definido como um sólido predominantemente amorfo com uma elevada área superficial interna e grande volume de poros (CASTRO, 2009), amplamente utilizado na extração de metal, purificação de água, na absorção de toxinas, purificação de gases e na indústria de alimentos (remoção de impurezas orgânicas) (MENEDEZ et al., 2004).

A ativação do carvão consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. Nesta fase será melhorada a porosidade do carvão (CARDOSO, 2009). Segundo Soares (2001) é possível realizar a ativação do carvão por dois métodos: a ativação química e a ativação física.

Ativação química consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico (H_3PO_4) ou cloreto de zinco ($ZnCl_2$), geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. A seguir, procede-se a remoção dos reagentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4) que expõe a estrutura porosa do carvão ativado (SOARES, 2001).

A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou misturas de ambos). Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor de água é 8 vezes maior que a do CO_2 . Ambos gases se comportam como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C (SOARES, 2001).

A escolha do precursor e as condições de ativação nos dão a possibilidade de conceber carvões ativados para diferentes aplicações. Atualmente, eles são amplamente utilizados em uma gama de aplicações, tais como usos médicos, remoção de poluentes e odores, separação de gases, suporte para catalisadores e purificação de água, indústria alimentícia, dentre outros (NABAIS, 2011).

Costa, Furmanski e Dominguni (2015) produziram carvão ativado de cascas de nozes para adsorção de azul de metileno, por processo químico e comprovaram a viabilidade de sua utilização, pois obtiveram elevada área superficial (acima de

400 m²/g), baixo teor de cinzas (6,7 a 7,2%) e elevado teor de carbono (acima de 78%).

Santos et al. (2016) usaram resíduo agroindustrial da fibra de dendê na produção de biocarvão ativado para imobilização de lipase *Burkholderia cepacia*. Foi realizada imobilização por adsorção física e por ligação covalente. O maior rendimento de imobilização da lipase foi atingido por adsorção física quando se utilizou o biocarvão da fibra in natura, com rendimento de imobilização passando de 14% (114 U/g) para 43% (360 U/g).

Arabidian et al. (2017) obtiveram carvão ativado a partir do bagaço da casca da acácia-negra e demonstraram sua aplicação como adsorvente. Os carvões ativados obtidos foram avaliados quanto à capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina. Segundo os autores os fatores que mais influenciaram a capacidade de adsorção foram a temperatura, o tempo de carbonização e o percentual de agente ativante. O tempo de carbonização apresentou efeito negativo para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno e efeito positivo para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

Santana et al. (2018) realizaram a ativação do carvão a partir dos resíduos de bambu, obtendo valores de área superficial >1354,42 m²/g. Utilizaram o processo de ativação físico-química simultânea direta (utilizando ácido fosfórico e vapor d'água), a 500 °C por 1 hora, para avaliar a eficácia do carvão ativado na adsorção do corante azul de metileno. Os valores encontrados revelaram a natureza favorável do processo de adsorção, o que leva ao uso do carvão ativado produzido a partir de bambu no tratamento de água contaminada pelo corante azul de metileno.

Na literatura é possível encontrar uma gama de trabalhos que descrevem a produção de carvão ativado. Entretanto, a escolha de um processo específico para a produção comercial de carvão ativado depende de fatores econômicos, disponibilidade e custo da matéria-prima (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

4.3.2.3 Bio-óleo

Existem muitos outros nomes para o bio-óleo, incluindo óleo de pirólise, bio-petróleo bruto, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido de fumo, destilados de madeira, pirolenhoso e madeira líquida (SILVA, 2013).

Segundo Mesa et al. (2003) o bio-óleo é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados contendo vários grupos químicos funcionais, tais como carbonilas, carboxilas e fenólicos. Também possui uma grande proporção de água, conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Composição Química representativa de líquidos de pirólise

COMPONENTES	MASSA (%)
Água	20-30
Fragmentos de lignina: Lignina pirolítica insolúvel.	15-30
Aldeídos: formaldeídos, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal.	10-20
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxiácidos	10-15
Carboidratos: celobiosan, α -D-levoglucosan, oligosacarídeos, 1,6 anidroglucofuranose.	5-10
Fenóis: fenol, cresol, guaiacol, siringol.	2-5
Furânicos	1-4
Álcoois: metanol, etanol	2-5
Cetonas: acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanonas	1-5

Fonte: (MESA et al., 2003).

O bio-óleo tem como vantagem o seu uso como combustível, com alto preço nas indústrias petroquímicas. Várias aplicações podem ser citadas como para a produção de resinas a partir das acetonas e fenóis; o eugenol como expectorante, antisséptico, analgésico, componente de medicamentos contra asma e bronquite, entre outros. Outro exemplo é a produção de compostos utilizados como aditivos e aromas em alimentos, como o alil-siringol, o siringaldeído e o siringol (FACCINI et al., 2012).

Mei et al. (2020) realizaram a pirólise rápida de lascas de madeira para obtenção de bio-óleo e uso como diesel. Os autores obtiveram rendimentos de 36,54%, sendo que o composto encontrado em maior quantidade foi o ácido acético (14,39%). Realizaram a esterificação do bio-óleo, e o ácido acético no bio-óleo foi convertido em etilacetato, o que levou à diminuição significativa da acidez e viscosidade do bio-óleo.

Barbosa (2020) realizou a pirólise catalítica de microalgas de *Spirulina platensis* em temperatura de 500 °C, obtendo um rendimento de bio-óleo de 40,38%.

O bio-óleo produzido a partir de *Spirulina* sp. apresentou uma grande variedade de compostos, incluindo compostos aromáticos, amidas, aminas, álcool, aldeídos, ácidos carboxílicos e fenóis.

Zhang et al. (2020) classificaram através da cromatografia gasosa os compostos encontrados no bio-óleo produzido através da pirólise da madeira de álamo em uma ampla faixa de temperatura. A temperatura de pirólise teve uma significativa influência no conteúdo de componentes orgânicos no bio-óleo, sendo que os ácidos carboxílicos obtiveram uma maior abundância em temperatura elevada (700 °C).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química da biomassa bruta

O baru é um fruto encontrado em diversas regiões do cerrado, e dependendo de sua localização, sua composição química demonstra diferentes teores para a mesma análise (VERA, 2003). Foram realizadas análises físico-químicas da biomassa bruta do mesocarpo e endocarpo do baru, e obteve-se os seguintes resultados, conforme a tabela 3.

Tabela 3 - Análise físico-química da biomassa bruta do mesocarpo e endocarpo do Baru.

Análises	BB Mesocarpo (%)	BB Endocarpo (%)
Umidade	10,70 ± 0,02	6,81 ± 0,02
Cinzas	2,72 ± 0,01	0,46 ± 0,01
MV	87,51 ± 1,50	80,60 ± 0,46
CF	12,41 ± 0,01	17,25 ± 0,17
Matéria Orgânica	99,91 ± 0,01	97,90 ± 0,20
Extrativos	11,30 ± 1,97	44,20 ± 7,00
Lignina	31,72 ± 0,67	30,11 ± 0,55
Hemicelulose	33,41 ± 1,45	6,30 ± 1,23
Celulose	20,87 ± 0,94	19,13 ± 0,87
ART	38,40 ± 0,87	19,15 ± 1,23
pH	5,84 ± 0,30	6,55 ± 0,25
HHV (kJ.g ⁻¹)	19,52 ± 0,03	21,41 ± 0,08
C	45,81 ± 0,02	51,61 ± 0,04
H	6,82 ± 0,02	6,48 ± 0,09
O	43,40 ± 0,05	41,01 ± 0,05
N	1,02 ± 0,03	0,27 ± 0,03

Legenda: BB: Biomassa Bruta; MV: Materiais Voláteis; CF: Carbono Fixo; HHV: Poder Calorífico; C: Carbono; H: Hidrogênio; O: Oxigênio; N: Nitrogênio; pH: Potencial Hidrogeniônico; ART: Açúcares redutores totais

Fonte: Dados encontrados pelo autor

A biomassa do mesocarpo de baru apresentou um teor de umidade maior a que o endocarpo de baru, semelhante ao encontrado por Silveira (2017), que determinou a umidade do mesocarpo em 12,02%. Para Schutz et al. (2010), a eficiência energética do equipamento de queima é diretamente influenciada pelo teor de umidade da biomassa, pois essa característica é uma das propriedades mais importantes de um material combustível. Quanto menor for o teor de umidade de um combustível, maior será a quantidade de calor líquido liberado na sua combustão,

pois parte da sua energia é empregada para aquecer e vaporizar a água do material. Ainda com relação aos teores de umidade (baixos percentuais <11%) afetaram fortemente a eficiência energética do material combustível; influenciando diretamente o poder calorífico (HHV). O endocarpo de Baru apresentou baixo teor de umidade e aumento do HHV; registrando também o mais alto teor de CF (17,25%). Altas taxas de carbono (51,61%) e baixo teor de oxigênio (41,01%) também favoreceram o HHV do endocarpo do baru.

As biomassas do mesocarpo e endocarpo do baru apresentaram baixos teores de cinzas (<2,8%). Alguns trabalhos com mesocarpo e endocarpo de baru, apresentam valores de cinzas mais altos. Silva (2017) observou em suas amostras valores de 3,43% a 4,87%, enquanto Rocha e Santiago (2009) obtiveram 1,79%, para análise de mesocarpo e endocarpo juntas. A baixa concentração de cinzas se torna vantajosa nos processos de pirólise, uma vez que há menor probabilidade de deposição de cinzas e escórias como incrustações, bem como a corrosão das superfícies do forno (AGBOR et al., 2011), sem contar que o baixo teor de cinzas evita reações paralelas nos processos de hidrólise.

Os resultados do mesocarpo do baru indicam que os resíduos podem ser usados para fins de produção de carvão vegetal e como fonte de energia, devido a sua alta quantidade de MV.

Os valores de pH indicam a natureza levemente ácida das biomassas do mesocarpo e endocarpo do baru, a saber: 6,5 e 5,8, respectivamente.

O endocarpo apresentou alto conteúdo extrativo (> 40%); esse resultado era esperado, pois a polpa do baru apresenta altos teores de óleos insaturados, tais como oléico, linoléico, ácidos graxos e α -tocoferol (FETZER et al., 2018). Pinelli et al., (2018) que usaram etanol em processos de extração por Soxhlet, também encontraram altos teores de extrativos (aproximadamente 46%), que foi muito semelhante ao registrado no presente estudo.

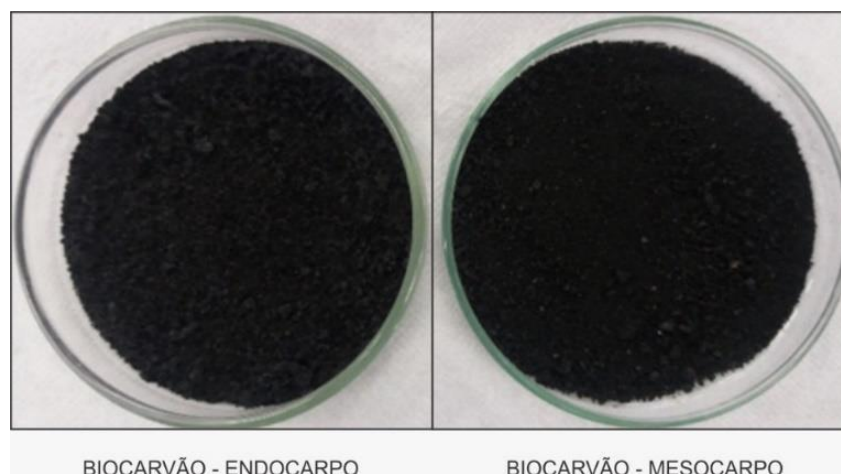
Os altos teores de celulose e açúcares redutores totais (ART) permitem uma obtenção de diversos bioprodutos, enquanto que altos teores de hemicelulose (>30%) para o mesocarpo favorecem a produção de xilose, xilitol, entre outros (SCAPIN et al., 2019; RAMBO et al., 2020). Além disso, com base nos elevados teores de lignina (>30%), a pirólise pode produzir quantidades significativas de biocarvão.

5.2 Pirólise

5.2.1 Biocarvão (*Biochar*)

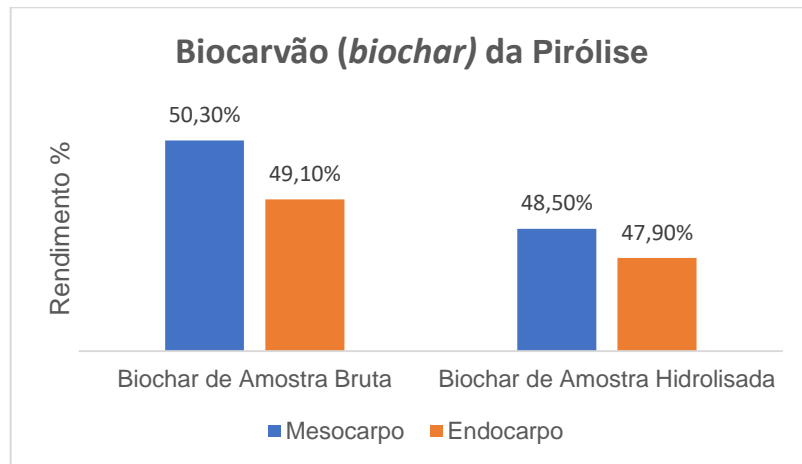
A pirólise de amostra bruta e hidrolisada produziram grandes quantidades de biocarvão do mesocarpo e endocarpo do baru (Figura 9 e 10). Foram encontrados valores de 50,30% e 49,10%, para biocarvão de amostra bruta do mesocarpo e endocarpo, respectivamente. Após a hidrólise ácida, aproximadamente 30% da massa permanece sólida na forma de lignina. Este material foi pirolisado e obtiveram-se resultados bem semelhantes ao da pirólise de amostra bruta, com 48,5% de mesocarpo e 47,9% de endocarpo. Estudos disponíveis na literatura indicam que as taxas de rendimento de biocarvão derivadas da pirólise dependem da temperatura e tempo de permanência; e variam de 25 a 62% quando se utiliza biomassas lignocelulósicas (LI e CHEN, 2018).

Figura 9 - Biocarvão obtido através da pirólise



Fonte: Autor (2018).

Figura 10 - Rendimento do biocarvão (*biochar*) da pirólise



Fonte: Dados encontrados pelo autor

Ambos biocarvões foram ativados via processo químico e, em seguida, caracterizados a fim de avaliar seus potenciais de aplicações. Estes também foram comparados com os biocarvões brutos.

Conforme a tabela 4, os resultados do CF indicam um aumento bastante significativo nos biocarvões ativados e não ativados em comparação com a biomassa bruta (Tabela 1). Com base nesse resultado, os biocarvões (antes e após a ativação) são relativamente mais favoráveis para utilização como condicionadores do solo (ANDRADE et al., 2015).

Tabela 4 - Análise aproximada, elemental, pH e poder calorífico dos biocarvões e biocarvões ativados

Análises	BAB - Mesocarpo (%)	BAAB - Mesocarpo (%)	BAB - Endocarpo (%)	BAAB - Endocarpo (%)	BAH - Mesocarpo (%)	BAAH - Mesocarpo (%)	BAH - Endocarpo (%)	BAAH - Endocarpo (%)
Umidade	2,52 ±0,05	1,98 ±0,04	4,25±0,07	3,90±0,05	2,87±0,07	2,51±0,02	4,62±0,09	3,52±0,07
Cinzas	0,47±0,02	0,40±0,01	0,35±0,02	0,29±0,05	0,55± 0,02	0,50± 0,01	0,49± 0,02	0,41± 0,05
MV	25,50±0,01	19,90±0,02	28,20±0,00	20,15±0,01	24,00± 0,00	19,50± 0,01	26,50± 0,01	20,50± 0,01
CF	74,20±0,01	79,70±0,01	71,50±0,01	89,56±0,01	75,00± 0,01	80,00± 0,01	72,80± 0,01	91,09± 0,01
pH	6,1±0,10	6,4±0,10	5,3±0,05	5,6±0,15	5,6±0,15	5,9±0,20	4,4±0,18	4,7±0,10
C	75,00±0,10	87,50±0,20	72,05±0,17	91,10±0,15	81,90± 0,84	88,50± 0,90	83,60± 0,36	96,10± 0,20
H	3,88±0,01	2,90±0,01	3,61±0,02	2,45±0,03	2,53± 0,02	1,90± 0,01	2,79± 0,04	1,55± 0,05
N	2,32±0,21	3,02±0,35	2,05±0,07	3,75±0,05	2,07± 0,02	3,25± 0,01	0,553± 0,01	0,350± 0,25
O	15,20±0,37	5,08±0,20	16,91±0,35	1,41±0,19	11,70± 1,03	4,80± 0,50	12,64± 0,36	1,39± 0,39
S	1,13±0,42	1,10±0,92	1,04±0,82	1,00±0,10	1,35± 0,06	1,05± 0,05	0,26± 0,04	0,20± 0,05
HHV (kJ.g ⁻¹)	29,95±0,33	33,49±0,35	29,12±0,31	34,58±0,10	30,48± 0,40	32,68±0,22	31,13± 0,21	35,23±0,10

Legenda: BAB: Biocarvão de Amostra Bruta; BAH: Biocarvão de Amostra Hidrolisada; BAAB: Biocarvão Ativado de Amostra Bruta; BAAH: Biocarvão Ativado de Amostra Hidrolisada; MV: Materiais Voláteis; CF: Carbono Fixo; C: Carbono; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio; O: Oxigênio; S: Enxofre; HHV: Poder Calorífico; pH: Potencial Hidrogeniônico.

Fonte: Dados encontrados pelo autor

O baixo teor de cinzas (<0,56%) nos biocarvões sugerem correlação positiva entre produção de biocarvão e teor de cinzas, pois quanto menor o teor de cinzas, maior o teor de carbono em biocarvão.

Foram encontrados altos teores de carbono (>87%) e menores teores de oxigênio e hidrogênio nos biocarvões ativados quando comparados aos bicarvões não ativados. Costa (2007) relata que o carvão ativado possui entre 87% a 97% de carbono, o que corrobora com os valores encontrados neste trabalho. O teor de carbono aumenta com o aumento da temperatura pirolítica. Por outro lado, os teores de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio tipicamente diminuem com o aumento da temperatura pirolítica. O aumento de carbono no carvão ativado em relação ao carvão não ativado ocorreu porque na ativação os carvões foram pirolisados novamente por tratamento térmico (AHMAD et al., 2012; LI et al., 2013)

Com base nos valores de pH, a natureza levemente ácida dos biocarvões demonstra seu potencial de uso como fertilizante para produção de alimentos, ainda mais associado com teores significativos de Nitrogenio (N). Apenas as frações do endocarpo de baru (BAH e BAAH), apresentaram um caráter mais ácido associado com baixos teores de N, o que pode dificultar o seu uso direto como adubo. Isso é atribuído, ao fato de que a matéria-prima é praticamente formada a partir do resíduo da hidrólise, tendo resquícios de solução ácida. Outros estudos na literatura apresentam pH do *biochar* com valores variando de 4 a 11 (LI e CHE, 2018).

O poder calorífico do biocarvão ajuda a estimar seu potencial para ser usado como combustível. O processo de ativação aumentou o HHV (>10%); demonstrando o potencial destes resíduos de serem utilizados como combustíveis sólidos, já que o valor registrado é semelhante a de materiais usados para o mesmo fim (LI e CHE, 2018).

A tabela 5, apresenta os valores de área superficial (BET e LANGMUIR) e volume de microporos dos biocarvões ativados e não ativados. Segundo Reinoso e Marsh (2006) o carvão ativado é um material carbonáceo, caracterizado por possuir uma porosidade altamente desenvolvida que proporciona uma área superficial de, comumente, 600 a 1.200 m²/g, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas, tanto em fase líquida como gasosa, ou impurezas no interior dos seus poros.

Tabela 5 - Área Superficial dos biocarvões e biocarvões ativados de amostras brutas e hidrolisadas do mesocarpo e endocarpo de baru

BIOCARVÃO	Área Superficial BET (m ² /g)	Área Superficial Langmuir (m ² /g)	Volume microporos (cm ³ /g)
BAB - mesocarpo	1,92±0,1328	2,67±0,1584	0,000411
BAAB - mesocarpo	6,74±0,1248	10,68±0,1054	0,001644
BAB - endocarpo	43,82±1,0721	58,83±0,5428	0,013879
BAAB - endocarpo	630,05±1,0227	608,12±0,5054	0,027758
BAH- mesocarpo	0,13±0,0273	0,162±0,0291	0,001172
BAAH - mesocarpo	4,37±0,01545	5,50±0,1291	0,035475
BAH - endocarpo	126,76±2,2521	169,07±0,5217	0,041862
BAAH - endocarpo	887,34±1,1227	929,89±0,3055	0,334898
*Carvão ativado comercial	612,00	-	

Legenda: BAB: Biocarvão de Amostra Bruta; BAH: Biocarvão de Amostra Hidrolisada; BAAB: Biocarvão Ativado de Amostra Bruta; BAAH: Biocarvão Ativado de Amostra Hidrolisada.

Fonte: Dados encontrados pelo autor; *(CARDOSO, 2004).

O biocarvão das amostras hidrolisada do endocarpo de baru (BAH) foi o único que apresentou valores significativos de superfície (BET e Langmuir) e volume de microporos quando comparado com os carvões ativados comerciais. De acordo com as diretrizes para certificação de *biochars*, o mínimo recomendável de área superficial é >150 m²/g para ser considerado um bom carvão (IBI, 2015; NIZAMUDDIN et al., 2016). É de se esperar que a área superficial do carvão não ativado seja inferior à do carvão ativado (CARDOSO, 2004), o que ocorreu no presente trabalho, com valores de pelo menos 3 vezes menores.

Por outro lado, os biocarvões ativados das amostras brutas e hidrolisadas (BAAB e BAAH) do endocarpo do Baru apresentaram valores de área superficial (BET e Langmuir) significativos (>608 m²/g) em relação ao carvão ativado comercial (612 m²/g).

Valores significativos de área superficial, baixo teor de cinzas (<0,50%) e elevado teor de carbono (>90%) comprovam a possibilidade de uso do endocarpo do baru para a produção de carvão ativado. Costa, Furmanski e Dominguni (2015) também encontraram a possibilidade do uso das cascas de nozes para produção de carvão ativado com elevada área superficial (acima de 600 m²/g), baixo teor de cinza (6,7a 7,2 %) e elevado teor de carbono (acima de 78%). Boligon (2015) ativou o biocarvão obtido da borra de café solúvel, no qual a ativação com KOH aumentou

30,23 vezes (2541,13 m²/g) em relação ao sem ativar e 11,87 vezes de aumento (997,50m²/g) ativado com K₂CO₃.

Quanto ao tamanho dos poros, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), diâmetros menores 2 nm (Tabela 5) são classificados como microporos e fornecem alta capacidade de adsorção para moléculas pequenas, como gases e solventes comuns (LAMBER et al., 1996). Zhongxin e Shengnan (2019) também avaliaram o volume de poros dos biocarvões e encontraram valores entre 0,004 e 0,161 cm³/g em diferentes temperaturas.

Após o processo de ativação, comparou-se a capacidade de adsorção destes biocarvões ativados, não ativados e o carvão ativado comercial encontrado por Cardoso (2004) (Tabela 6).

Uma solução de carboidratos foi preparada e os biocarvões foram adicionados com o propósito de avaliar suas capacidades de eliminar impurezas (tabela 6). Para o carvão ativo comercial o percentual de redução foi de 14,12%, enquanto que para os biocarvões obtidos no presente estudo, ativados e não ativados, os percentuais foram todos inferiores a 13,7%. Isto significa que estes adsorvem uma menor quantidade de carboidratos em relação ao carvão ativo comercial, o que é desejável, uma vez que o ideal é não adsorver os açúcares (glicose) presentes no processo.

Tabela 6 - Adsorção de Carboidratos

	Abs. ($\lambda=490$ nm)	TC	Redução (%)
Padrão	0,69		
Solução Xarope	0,87	14,18	
BAB - mesocarpo	0,75	12,23	13,76%
BAAB - mesocarpo	0,76	11,95	13,15%
BAB - endocarpo	0,78	12,72	10,31%
BAAB - endocarpo	0,80	14,45	9,09%
BAH - mesocarpo	0,77	12,55	11,46%
BAAH - mesocarpo	0,78	12,95	10,85%
BAH - endocarpo	0,80	13,04	8,01%
BAAH - endocarpo	0,82	15,07	6,79%
CAC*	0,73	13,68	14,12%

Legenda: BAB: Biocarvão de Amostra Bruta; BAH: Biocarvão de Amostra Hidrolisada; BAAB: Biocarvão Ativado de Amostra Bruta; BAAH: Biocarvão Ativado de Amostra Hidrolisada; CAC: Carvão Ativado Comercial; TC: Teor de Carboidratos;

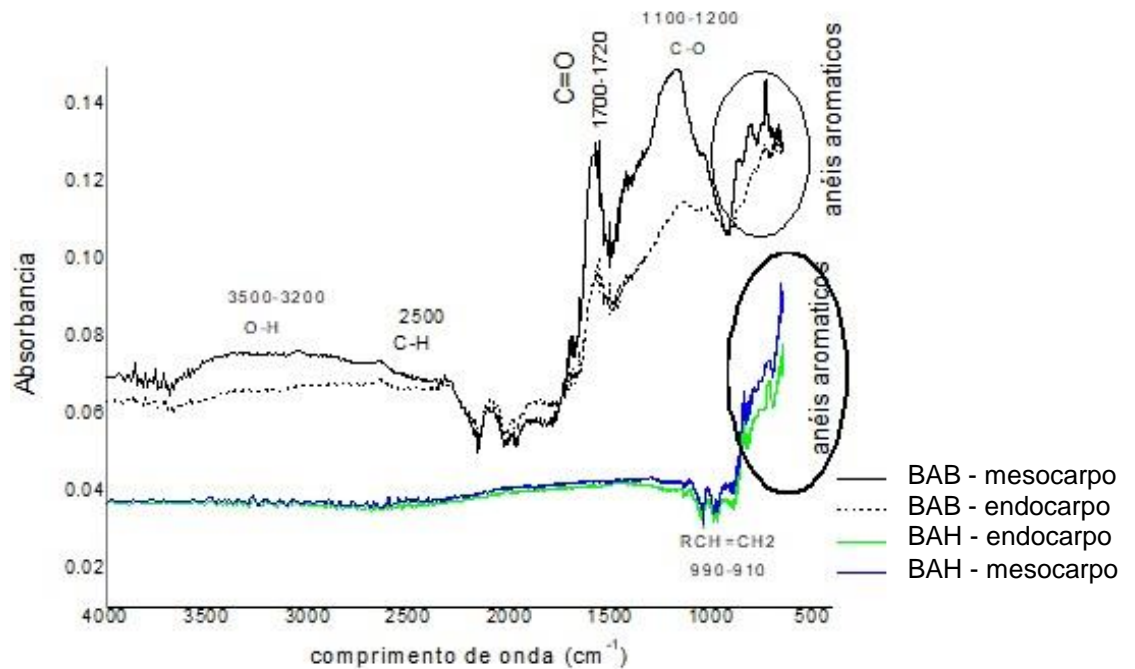
Fonte: Dados encontrados pelo autor; *(CARDOSO, 2004).

O carvão ativado tem um importante papel na indústria alimentícia, adsorvendo moléculas que causam gosto, cor e odores indesejáveis, garantindo que os alimentos cheguem com bom visual, bom odor e sabor na mesa do consumidor. O carvão purifica os alimentos, removendo contaminações orgânicas indesejadas de uma grande variedade de matérias-primas, produtos intermediários ou finais, como sucos de frutas, concentrados de sucos, vinhos, bebidas de malte e licores destilados, além de água, CO₂ e açúcares e adoçantes que tem o carvão ativado usado em sua fabricação (REINOSO e MARSH, 2006). Durante o processo de produção de refrigerantes, o carvão ativado é utilizado para eliminação de impurezas e cor junto ao tanque de mistura de constituintes de refrigerante (CARDOSO, 2004).

5.3 Espectroscopia no Infravermelho Médio (FTIR)

A Figura 11 apresenta os grupos dos bicarvões de baru; indicando possíveis transformações químicas da estrutura após a hidrólise e pirólise.

Figura 11 - Espectroscopia de Infravermelho do biocarvão de amostra bruta e hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de Baru



Legenda: BAB: Biocarvão de Amostra Bruta; BAH: Biocarvão de Amostra Hidrolisada

Fonte: Dados encontrados pelo autor

Bandas mais intensas para o biocarvão bruto (BAB-mesocarpo e BAB-endocarpo) foram observadas nas regiões entre 3500 e 3200 cm^{-1} e associados à vibração de alongamento O-H, provavelmente indicando a presença de álcoois, fenóis e ácidos orgânicos (LI e CHEN, 2018). Nos espectros de biocarvão hidrolisado (BAH-endocarpo e BAH-mesocarpo), essas bandas não foram encontradas, indicando uma possível remoção desses compostos durante o processo de hidrólise.

O alongamento C-H de CH_2 e CH_3 atribuído aos alcanos ocorreu entre 3000 e 2800 cm^{-1} e foi mais proeminente nos *biochars* de amostras brutas, indicando a presença de aldeídos e compostos alifáticos (DAI et al., 2019).

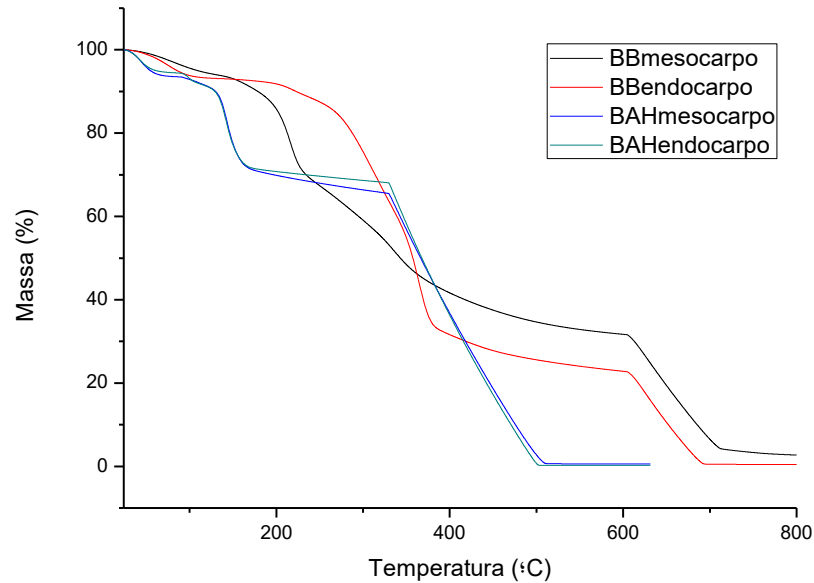
Os picos observados entre 1710 e 1720 cm^{-1} indicaram a presença de C=O (provavelmente acetona, ésteres, ácidos orgânicos ou aldeídos) e picos entre 1100 e 1200 cm^{-1} foram associado ao alongamento de compostos heteroaromáticos (C–O), ambos com sinais intensos nos espectros brutos de *biochars*, e sem sinal nos espectros de hidrolisados, indicando que eles foram afetados pelas condições de hidrólise (DAI et al., 2019).

A presença de picos fenólicos ($\text{RCH}=\text{CH}_2$ e anéis aromáticos) foram atribuídos principalmente à lignina e celulose não degradada durante a pirólise, demonstrando claramente a natureza fenólica do carvão para todos os espectros (LI e CHEN, 2018), evidenciando que essas estruturas resistiram e permanecem após a hidrólise e processos de pirólise

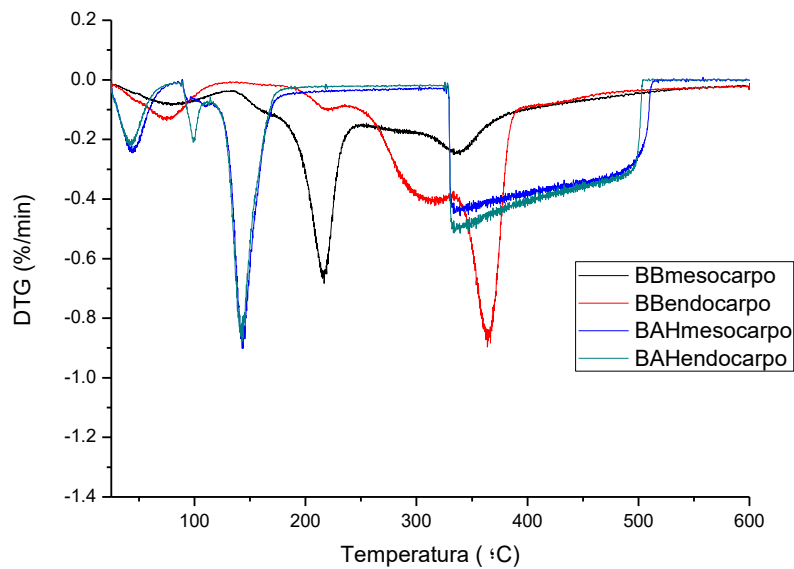
5.4 Análise Térmica

Para que as biomassas sejam bem aproveitadas é de extrema importância o conhecimento do comportamento térmico dessas durante o processo de termoconversão. Os resultados das análises foram representados por meios de curvas de TGA (Análise Termogravimétrica) e DTG (Termogravimetria derivada) nas amostras brutas e em alguns biocarvões não ativados de amostra hidrolisada (Figuras 12a e b).

Figura 12 - (a) TGA das amostras brutas e dos biocarvões das amostras hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de Baru e (b) DTG das amostras brutas e dos biocarvões das amostras hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de Baru.



(a)



(b)

Legenda: BB: Biomassa bruta; BAH: Biocarvão de amostra hidrolisada

Fonte: Dados encontrados pelo autor

Observam-se eventos definidos para temperatura de perda de água, degradação das hemiceluloses, celulose e lignina. O primeiro estágio de decomposição ocorre em temperatura entre 50-100 °C, tanto para biomassa bruta

como para os biocarvões, na qual a decomposição está associada à eliminação de umidade (RAMBO, 2013). Nesta faixa de temperatura houve baixa e lenta perda de massa nas amostras analisadas.

Na faixa de 150 °C houve uma decomposição associada apenas aos biocarvões, enquanto que na biomassa bruta essa perda ocorreu em temperatura superior, aproximadamente 220 °C e mais proeminente para o mesocarpo de baru. Isto ocorreu, porque provavelmente estas amostras tem menor massa de hemicelulose e celulose, pois durante o tratamento esses materiais já haviam sido parcialmente degradados na pirólise (MOHAMMED et al., 2012).

O pico de DTG (Figura 12b) foi observado aproximadamente a 380 ° C, provavelmente atribuída à decomposição de celulose na biomassa bruta (ASADIERAGHI e DAUD, 2014).

As decomposições de uma maior quantidade de matéria orgânica nas amostras analisadas foram entre 300 a 450 °C, com perdas de massas de aproximadamente 40%-50% para os biocarvões de amostras hidrolisadas, o que está de acordo com os rendimentos dos biocarvões mostrados na figura 10. Perdas acima desse percentual foram demonstradas por Seye et al., (2003) para as biomassas de serragem de eucalipto, caule de banana e as cascas de sojas, demonstrando sua utilização para a produção de carvão vegetal.

Observa-se uma perda de massa menor (35 a 40%) nas amostras brutas entre 300-450 °C, fator geralmente indicativo de um alto teor de lignina, o que corrobora os dados encontrados na tabela 1.

Acima de 500 °C tanto os biocarvões como as amostras brutas apresentam o mesmo comportamento com uma perda de massa contínua e lenta, atribuída à lignina (KRULL et al., 2009). Segundo Khalil et al., (2011) a decomposição da lignina remanescente inicia-se em temperaturas baixas, no entanto, ela continua ocorrendo até em torno de 800 °C.

Os eventos observados nas curvas de TGA e DTG do baru são encontrados nas temperaturas semelhantes às encontradas na literatura para materiais lignocelulósicos, demonstrando a existência de celulose e lignina, neste resíduo (PIRES, 2017).

5.5 Bio-óleo

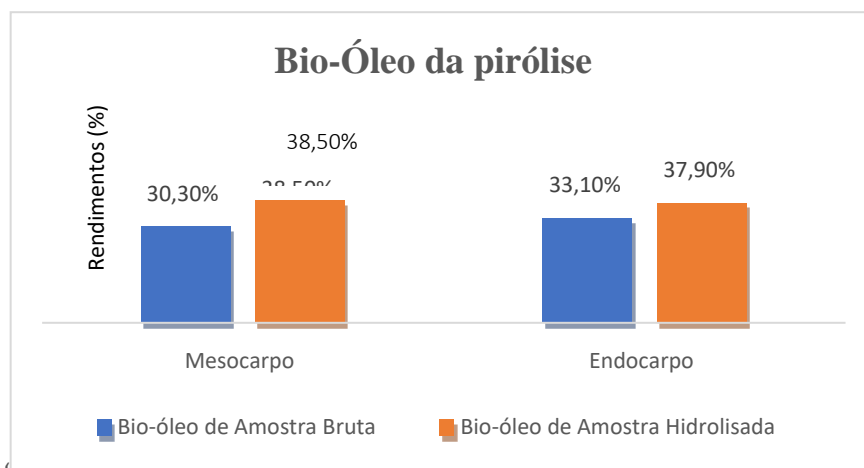
Na figura 13 e 14, podem-se observar os rendimentos dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise da biomassa bruta e biomassa hidrolisada do mesocarpo e endocarpo de baru. A pirólise de amostras brutas e hidrolisadas produziram grandes quantidades de bio-óleo do mesocarpo e endocarpo do baru, com valores entre 30,30 a 38,50%. Altos valores de bio-óleo também foram encontrados por Silvestre et al. (2016).

Figura 13 - Bio-óleo obtido da pirólise



Fonte: Autor (2018)

Figura 14 - Rendimento do Bio-óleo da pirólise



Fonte: Dados encontrados pelo autor

O bio-óleo, também chamado líquido de pirólise é uma microemulsão de cor marrom-escuro composta por hidrocarbonetos altamente oxigenados e água. Sua composição elementar se aproxima em muito à biomassa, sendo formado pela rápida e simultânea despolimerização e fragmentação dos principais componentes desta (celulose, lignina e hemicelulose) através de processos térmicos (BRIDGWATER, 2012).

Durante estes processos de despolimerização e fragmentação um grande número de compostos é formado entre fenóis, cetonas, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, açúcares, entre outros. Devido à esta composição tão rica, o bio-óleo apresenta grande potencial para diversas aplicações, na indústria química, farmacêutica e alimentícia (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

O bio-óleo obtido através da pirólise foi caracterizado através das análises de pH e densidade, com os resultados apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Análises de pH e densidade do bio-óleo obtidos de amostras brutas e hidrolisadas.

Análises	BIO-AB - Mesocarpo	BIO-AB - Endocarpo	BIO-AH - Mesocarpo	BIO-AH - Endocarpo
pH	3,5± 0,01	2,9± 0,02	2,4± 0,05	2,2± 0,18
Densidade (g/mL)	1,14± 0,05	1,13± 0,05	1,20± 0,07	1,15± 0,04

Legenda: BIO-AB: Bio-óleo de Amostra Bruta; BIO-AH: Bio-óleo de Amostra Hidrolisada
Fonte: Dados encontrados pelo autor

Os valores de pH obtidos foram considerados ácidos, e segundo Pedroza (2011), o pH de bio-óleo obtido a partir de biomassas lignocelulósicas varia normalmente entre 2 e 3. Figueiredo (2011) relata valores de pH de bio-óleos, produzidos a partir de fibra de coco em reator do tipo cilindro rotativo, entre 3,12-3,80. De acordo com Zhang et al. (2011), o pH de bio-óleo proveniente de materiais lignocelulósicos é baixo devido a presença de ácidos carboxílicos, principalmente o acético e o fórmico. A mistura desses ácidos com a água é a principal responsável pela corrosividade dos líquidos pirolíticos, especialmente a elevadas temperaturas.

As densidades dos bio-óleos obtidos variaram entre 1,13 - 1,20 g/ mL. Segundo Oasmaa e Peacocke (2001), a densidade de bio-óleos está relacionada

com o conteúdo de água presente no líquido. O autor reporta valores de densidade de 1,2 - 1,3 g/ mL, informando que a densidade é uma indicação da característica de combustão.

Devido à alta complexidade dos bio-óleos no que tange ao grande número de componentes e diversidade de classes químicas, apresenta-se um desafio analítico para caracterização dos diferentes líquidos pirolíticos. A CG/EM é uma ferramenta importante, dando uma visão geral sobre as características do bio-óleo estudado, apontando, desta forma, a sua provável aplicação (MIGLIORINI et al., 2013).

A identificação dos constituintes químicos do bio-óleo revelou substâncias de estruturas complexas, claramente derivadas da degradação química dos constituintes lignocelulósicos do mesocarpo e endocarpo de Baru (Apêndice B e C), comprovando a natureza fenólica referente à ocorrência de compostos de baixo peso molecular derivados da lignina (CARDOSO, 2009).

Foram identificados aproximadamente 20 compostos em cada bio-óleo analisado. A tabela 8 resume os mais encontrados em cada análise.

Somente os principais compostos (>2,5%) em cada bio-óleo analisado foram identificados e relatados

Tabela 8 - Determinação quantitativa dos compostos mais presentes nas amostras brutas e hidrolisadas de bio-óleo de mesocarpo e endocarpo de Baru.

BIO-AB - mesocarpo	Área (%)	BIO-AB - endocarpo	Área (%)
<i>Ácido cis-vacênico*</i>	21,40%	<i>Ácido cis-vacênico*</i>	36,04%
<i>Ácido n-hexadecanóico*</i>	20,63%	Oleanitrile	13,26%
2,23 Acetato de dibromostigmasterol	6,89%	9-Octadeceno	8,58%
9,19 Acetato de ciclolanostan-3-ol	5,51%	<i>Ácido n-hexadecanóico*</i>	7,34%
Ácido Octadecanóico	5,17%	Ácido Octadecanóico	5,67%
1Heneicosanol	4,60%	9-octadecenamida	5,13%
1-etil-3-metil-benzeno	3,22%	2,6 Dimetoxifenol	3,37%
<i>4-alil-2-metoxifenol (eugenol) *</i>	4,44%	2-metiltetracosano	3,37%
Ácido Pamitoléico	3,19%	<i>2,6 dimetoxifenol (siringol) *</i>	3,37%
1,2,3-trimetil-benzeno	3,11%	Hexadecanamida	3,30%
		Ácido carbônico, éster eicosil prop-1-en-2-ilo	2,97%
BIO-AH – mesocarpo	Área (%)	BIO-AH - endocarpo	Área (%)
<i>Ácido n-hexadecanóico*</i>	31,74%	<i>2-metoxifenol (guaiacol)*</i>	28,68%
3,5-bis (1,1-dimetil-etilfenol)	18,30%	Creosol	22,51%
1s, 4R, 7R, 11R-1,3,4,7-tetrametiltriciclo	16,27%	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno	9,30%
3-isopropoxi-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5,5-tris (Trimetilsiloxi)	4,32%	<i>2,6 dimetoxifenol (siringol)*</i>	9,29%
Ácido eicosanóico	4,30%	Fenol, 4-etil-2-metoxi	8,02%
1-octadeceno	3,17%	2-metilfenol	4,92%
Ácido Docasanóico, Ester etílico	2,97%	<i>4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (vanilina)*</i>	4,47%
Ácido 2,3,4-trifluorobenzóico, 6-etil-3-octil-esterilsiloxi	2,50%		
Naftaleno, 1,6-dimetil-4- (1-metiletil)	2,50%		

Legenda: BIO-AB: Bio-óleo de Amostra Bruta; Bio-AH: Bio-óleo de Amostra Hidrolisada; *Marcação em itálico e negrito: compostos com utilização na indústria alimentícia.

Fonte: Dados encontrados pelo autor

O ácido cis-vacênico produto encontrado em maior percentual no endocarpo (36%) e mesocarpo (21%) do bio-óleo bruto, é um ácido graxo trans, utilizado nas indústrias de “*fast-food*”, salgadinhos para coquetel e em produtos de panificação, utilizados para melhorar a consistência dos alimentos e também aumentar a vida de prateleira de alguns produtos (ELIAS e INNIS, 2002).

O ácido n-hexadecanóico (ácido palmítico) foi encontrado em altas quantidades nas amostras brutas e hidrolisado, variando entre 7-31%, este composto é bastante usado na indústria de alimentos, como fonte de Vitamina A, suplemento dietético e como agente fortificante em produtos lácteos. É um ácido graxo natural, encontrado também em vários óleos incluindo o azeite (BATISTA et al., 2007).

O guaiacol, composto encontrado no bio-óleo do endocarpo de amostra hidrolisada, em quantidades consideráveis (28,68%), é atualmente a via de síntese para a obtenção de vanilina (DAUGSCH e PASTORE, 2005). Sua importância para indústria alimentícia está diretamente relacionada à produção desse aroma.

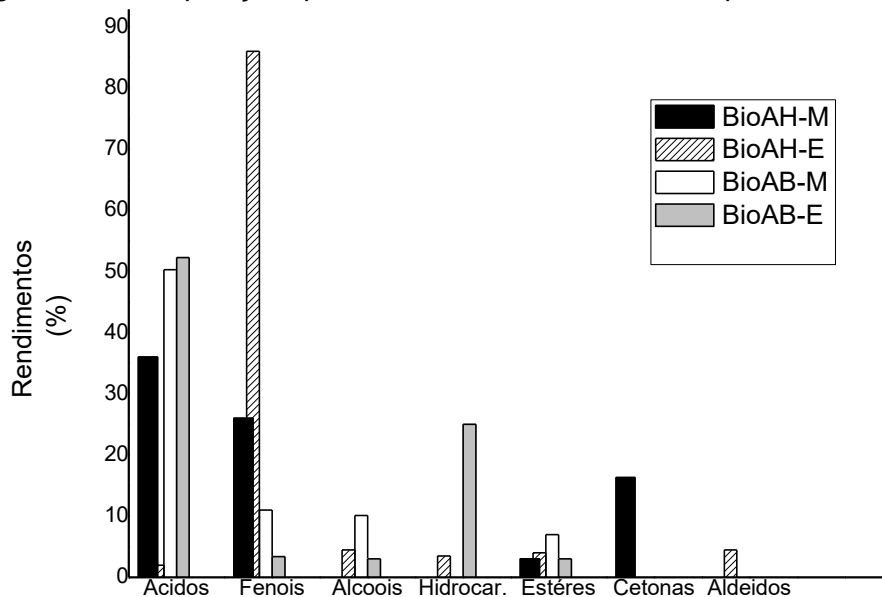
A vanilina identificada nas amostras de BIO-AH de endocarpo, possui grande importância para a produção de alimentos, pois é um dos aromas mais populares do mundo, sendo o componente de essência da baunilha, utilizada em produtos de panificação e confeitaria (sorvetes, balas, chocolates, biscoitos, doces), bebidas e também como um agente aromatizante em produtos nutricionais (DAUGSCH e PASTORE, 2005).

Entre os monômeros da lignina detectados destacam-se o siringol e eugenol, encontrados nas amostras de BIO-AB do mesocarpo e endocarpo e BIO-AH de endocarpo. O eugenol é um composto aromático muito versátil, o qual vem sendo empregado pelos mais diversos ramos da indústria. É utilizado na aromatização de diversas bebidas e doces e considerado uma rota industrial para a produção de metileugenol e isoeugenol, ambos bastante empregados na indústria química (BERALDO et al., 2013).

A figura 15 apresenta a fração dos compostos encontrados no bio-óleo de amostra bruta e hidrolisada. No caso do bio-óleo de amostra hidrolisada do endocarpo (BIO-AH), por se tratar de um bio-óleo originado de um resíduo da hidrólise ácida, provavelmente os ácidos já foram extraídos no processo, deixando principalmente compostos que são mais difíceis de degradar, como fenóis. A fração

de compostos aromáticos foram maiores nas frações de bio-óleos hidrolisados, com números consideráveis acima de 25%, enquanto para os bio-óleos detectados nas amostras brutas (BIO-AB do mesocarpo e endocarpo), o conteúdo de fenóis diminuíram, talvez devido à conversão de fenóis em outros oxigenados, como álcoois e ésteres. Os bio-óleos derivados da fração endocarpo (BIO-AB e BIO-AH), apresentando alto teor de hidrocarbonetos, que pode ser devido ao seu maior teor de carbono.

Figura 15 - Composição química dos bio-óleos do mesocarpo e endocarpo do baru



Legenda: BIO-AB: Bio-óleo de Amostra Bruta; BIO-AH: Bio-óleo de Amostra Hidrolisada;

Fonte: Dados encontrados pelo autor

5.6 Balanço econômico aproximado

O endocarpo e mesocarpo do baru não têm valor comercial, hoje em dia, mas, se aproveitados adequadamente podem representar fonte de renda e de geração de empregos. O fruto do baru pesa cerca de 25 g, sendo 30% polpa, 65% endocarpo lenhoso e 5% semente, diante disto podemos ter uma grande quantidade de resíduos para a produção de adjuvantes tecnológicos (SANO et al., 2004).

A produção de bio-óleo e de carvão bruto e ativado a partir desses resíduos podem se tornar um processo viável ambiental e economicamente. Para verificar

isto, ainda que primariamente, fez-se um balanço econômico aproximado do processo, considerando investimentos necessários e os rendimentos brutos, sem preocupação com a realidade industrial, muito variável e dependente de um grande número de fatores (tabelas 9 e 10).

Em nossas condições de trabalho, o rendimento máximo para o biocarvão foi de 50,30% o que corresponde a 503 kg de biocarvão por tonelada do mesocarpo e endocarpo do baru. Já para o biocarvão ativado, a partir de 10 g de biocarvão imerso em uma solução de cloreto de zinco - $ZnCl_2$, na concentração de 10%, obteve-se um rendimento máximo de biocarvão após ativação de 92%, o que corresponde a 463 kg. O preço do carvão ativado comercial, segundo o catálogo de um grande fornecedor é de R\$ 10,00/kg. Descontando-se os gastos com insumos, desconsiderando-se o consumo de energia elétrica, e considerando que os resíduos de baru não têm preço de mercado, pode-se obter um total de R\$ 3.880,00/t de carvão ativado a partir dos resíduos de baru.

Tabela 9 - Balanço econômico aproximado da produção de biocarvão ativado do mesocarpo e endocarpo do Baru

PARÂMETROS	SAÍDA		ENTRADA
	Mesocarpo/Endocarpo	$ZnCl_2$	Carvão ativado
Concentração	-	10%	
Quantidades processadas	1,00t	1.000L	463 kg
Valores (R\$)	-	750	4.630,00
	SALDO TOTAL (output-Input): 3.880,00		

Fonte: Dados encontrados pelo autor

Em relação ao bio-óleo, em nossas condições de trabalho, o rendimento máximo foi de 37,90% o que corresponde a 379 kg de bio-óleo por tonelada do mesocarpo e endocarpo do baru. Mas lembrando que esses insumos estão misturados na emulsão, e que apenas depois de isolados, podem alcançar valores comerciais consideráveis de acordo com a tabela 10.

Tabela 10 - Compostos de bio-óleo comercializáveis obtidos da pirólise do mesocarpo e endocarpo do Baru.

COMPOSTOS	AMOSTRAS	*VALOR (R\$/ g)
Ácido cis-vacênico	BIO-AB - mesocarpo e endocarpo	2.418,00 g
Ácido n-hexadecanóico	BIO-AB - mesocarpo e endocarpo/ BIO-AH - mesocarpo	2.652,00 g
-alil-2-metoxifenol (eugenol)	BIO-AB - mesocarpo	60,00 g
2,6 dimetoxifenol (siringol)	BIO-AB - endocarpo/ BIO-AH - endocarpo	15,00 g
2-metoxifenol (guaiacol)	BIO-AH - endocarpo	4,00 g
4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (vanilina)	BIO-AH - endocarpo	79,00 g

Fonte: *(Sigma-Aldrich, 2020).

Legenda: BIO-AB: Bio-óleo de Amostra Bruta; BIO-AH: Bio-óleo de Amostra Hidrolisada.

Ao verificar o valor comercial de cada composto do bio-óleo e o percentual encontrado em cada fração, mesmo que em algumas amostras sejam em pequenas quantidades, pode-se concluir que o balanço econômico investigado tem saldo positivo ainda que o cálculo tenha sido feito de maneira aproximada, com os dados disponíveis. Presume-se, portanto, que o processo demonstra muita viabilidade econômica, além de, promover a sustentabilidade e diminuir o impacto ambiental causado pela destinação inadequada de resíduos lignocelulósicos. .

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de resíduos de biomassa do mesocarpo e endocarpo do Baru mostrou-se uma alternativa muito atraente para indústria alimentícia, uma vez que sua caracterização físico-química apresentou composição favorável para a obtenção de uma ampla gama de bioprodutos.

Através do processo de pirólise foram obtidos rendimentos satisfatórios de 47,90 a 50,30% para os biocarvões e de 30,30 a 38,50% para os bio-óleos, respectivamente.

Os biocarvões ativados (BAAB e BAAH) da fração do endocarpo apresentaram valores significativos para área superficial BET e Langmuir ($>608 \text{ m}^2/\text{g}$), baixos valores de cinzas ($<0,42\%$), elevados valores de carbono (entre 91 e 96%) e resultados satisfatórios para adsorção de carboidratos (entre 9,09 e 6,79%) apresentando potencial de utilização na indústria alimentícia como coadjuvantes tecnológicos.

Os bio-óleos obtidos apresentaram uma série de constituintes químicos de alto valor agregado como o ácido n-hexadecanóico, eugenol, siringol, ácido levulínico, guaiacol e vanilina, que apresentam potencial de serem utilizados na indústria de alimentos como coadjuvantes tecnológicos. Estes compostos já são atualmente utilizados na produção de bolos, doces, sorvetes, chocolates, bebidas, aromatizantes e como agentes fortificantes em produtos lácteos.

De certa forma, todos os processos geraram produtos de estimado valor econômico que, embora alguns presentes em pequenas quantidades, agregam valor à biomassa residual descartada.

REFERÊNCIAS

- AÇMA, H. H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion e Management**, v. 44, n. 1, p. 155-162, 2003.
- AGBOR, V.B et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnonology Advances**, v. 29, n. 6, p. 675-685, 2011.
- AHMAD, M et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived *biochar* properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.
- ARABIDIAN, V. C et al. **Obtenção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra e sua aplicação como adsorvente**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Carlos, 2017.
- ASADIERAGHI M; DAUD W.M.A.W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: effects of demineralization by diverse acid solutions. **Energy Conversion Management**, v. 82, p. 71-82, 2014.
- ALMEIDA, S. P. Frutas nativas do Cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, p. 247-281, 1998.
- ANDRADE, C. A. A. Mineralização e efeitos de biocarvão de cama de frango sobre a capacidade de troca catiônica do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 50, n. 5, p. 407-416, 2015.
- ASTM-D3176-15. Standard Practices for Infrared Multivariat Quantitative Analysis; 2015
- ASTM D 3174-04. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis; 2004.
- ASTM D 3175-07. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis; 2007.
- BARBOSA, J. M et al. Multi-response optimization of bio-oil production from catalytic solar pyrolysis of *Spirulina platensis*. **Journal of the Energy Institute**, v. 173, n. 10, p. 671, 2020.
- BARBOSA, L. C. A et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI - CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, 2008.

BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. Characterisation of Biochar Produced by Pyrolysis from *Areca Catechu* Dust. **Materials Today: Proceedings**, v.5, n. 208, 2018.

BATISTA, E. S et al. Adição da vitamina e aos alimentos: implicações para os alimentos e para a saúde humana. **Revista de Nutrição**, v. 20, n. 5, Campinas, 2007.

BATISTA, E. M. C. C. et al. Effect of surface and porosity of *biochar* on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. **Nature**, v. 8, p.177, 2018.

BENTO, A.P.N et al. Baru almond improves lipid profile in mildly hypercholesterolemic subjects: A randomized, controlled, crossover study. **Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases**, v. 24, p. 1330-1336, 2014.

BERALDO, C. Eficiência de óleos essenciais de canela e cravo-da-índia como sanitizantes na indústria de alimentos. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 4, p. 436-440, 2013.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de Ácido Levulínico por meio de Hidrólise Ácida da Casca de Arroz**. Dissertação de Mestrado, 2010.

BLAMEY, J. M. et al. Enzymatic biocatalysis in chemical transformations: a promising and emerging field in green chemistry practice. **Biotechnology of Microbial Enzymes**, p. 347-403, 2017.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. Tese de Mestrado. Londrina, 2015.

BRAKO, L.; ZARUCCHI, J.L. Catalogue of the flowering plants and gymnosperms of Peru. **Monographs in Systematic Botany from the Missouri Botanical Garden**, v. 45, n. 4, p.1286, 1993.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.91, n. 2-3, p.87-102, 2004.

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

BRITO, M. A. de. **Fitossociologia e ecologia de população de *Dipteryx alata* Vog.(baru) em área de transição Cerrado denso/mata estacional, Pirenópolis, Goiás**. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2004.

BROWNSORT, P. A. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. **United Kingdom Biochar Research Centre**, v. 1, p. 1-39, 2009.

CAGNON, B et al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. **Elsevier**, v. 100, n. 1, p. 292-298, 2009.

CARDOSO, A.L. **Pirólise Lenta de Serragem de Eucalipto para produção de bio-óleo e carvão**. Dissertação mestrado em Química Analítica, 68f. 2004.

CARDOSO, A.L. **Biorrefinaria: Investigação de Processos Físico-químicos, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto**. Dissertação Doutorado em Química. Santa Maria, 2009.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado, Lavras, 2009.

COSTA, P.D; FURMANSKI, L.M; DOMINGUINI,L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de Nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

COSTA, L. C. M. **Produção e modificações de carvões ativados para aplicações ambientais**. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, 2007.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oils. **Energy& Fuels**, n. 18, p. 590-598, 2004.

DAI L et al. Comparative study on characteristics of the bio-oil from microwave-assisted pyrolysis of lignocellulose and triacylglycerol. **Sci Total Environ**, v. 25, p. 235-253, 2019.

DAUGSCH, A; PASTORE, G. Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica. **Química Nova**, v. 1, n. 4, 2005.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass. **Energy Conversion e Management**, v. 41, n. 6, p. 633-646, 2000.

ELIAS, S. L; INNIS, S. M. Bakery foods are the major dietary source of transfatty acids among pregnant women with diets providing 30 percent energy from fat. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 102, p. 46-56, 2002.

ESSIG, M et al. **Research in thermo chemical biomass conversion**. Elsevier Applied Science, 1988.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; CARAMÃO, E. B.; LIMA, N.; ZINI, C. A. Caracterização de Bio-Óleo obtido de Resíduo de Processo Kraft utilizando Cromatografia Gasosa Monodimensional e Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massa. **O Papel** (São Paulo), v. 73, n. 4, p. 65-73, 2012.

FAGBEMI, L et al. Pyrolysis products from different biomass: application to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, v. 69, p. 293-306, 2003.

FERREIRA, C.M. et al. Caracterização botânica e cadeia produtiva da espécie *Dipteryx Alata* vogel. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia**, v. 15, n. 28, 2018.

FETZER, D. L et al. Extraction of baru (*Dipteryx alata* vogel) seed oil using compressed solvents technology. **Journal Of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 23-33, 2018.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 100p, 2011.

FOONG, S. Y et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. **Elsevier**, v. 389, n. 1, 2020.

GOPINATHAN, R et al. Thermodynamic study of some basic dyes adsorption from aqueous solutions on activated carbon and new correlations. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 107, p. 182-188, 2017.

GRAHAM,R.G et al. Ultra-pyrolysis of cellulose, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 6, p. 363-374, 1984.

IBI - International Biochar Initiative. **Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Product Definition and Specification Standards**, 2015. Disponível: https://www.biochar-international.org/wpcontent/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf. Acesso em: Outubro de 2018.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. Characterisation of products from pyrolysis of wastes ludges. **Energy Fuel**, v. 85, p.1498-1508, 2006.

KHALIL, H.P.S.A. et al. Thermal, spectroscopic, and flexural properties of anhydride modified cultivated Acacia spp. **Wood Science Thecnology**, v. 45, p. 597-606, 2001.

KRULL, E.S et al. The influence of feed stock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ¹³C NMR study. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 121-129, 2014.

LAMBER T.W et al. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. **Water Research**, v. 30, p. 1411-1422, 1996.

LANCEFIELD, C. S. et al. Pre-treatment of lignocellulosic feed stocks using biorenewable alcohols: towards complete biomass valorisation. **Green Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 202-214, 2017.

LEMOS, M. R. B. A et al. The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, v. 48, p.592–597, 2012.

LI S; CHEN G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p.198-207, 2018.

LI, X et al. Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two dimensional ¹³C NMR correlation spectroscopy. **PloS One**, v. 8, e65949, 2013.

LIMA, H.C.; LIMA, I.B. **Dipteryx in Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB29628>>. Acesso em: Abril de 2020.

MARSH, H; RODRIGUEZ-REINOSO, P. **Porosity in Carbons: modeling in activated carbon**. Elsevier, 2006.

MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos**. Dissertação (mestrado em química), Santa Maria, 2009.

MARTINS, A.F et al. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química nova**, v. 30, p. 873-879, 2007.

MATTOS, E. C. Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos: *parte II*. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 722-728, 2002.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): *over view of biomass*. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MEI, D et al. Evaluation of esterified pyrolysis bio-oil as a diesel alternative. **Journal of the Energy Institute**, v. 173, n. 14, p. 671, 2020.

MENEDEZ, J.A et al. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 657-667, 2004.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise Rápida Em Leito Fluidizado: Uma Opção Para Transformar Biomassa Em Energia Limpa. **Revista Analytica**, n. 4, p. 32-36, 2003.

MIGLIORINI, M.V et al. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssigo por GC/MS e GCxGC/ TOFMS. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 1, 2013.

MIRANDA, M. R. S; VERAS, C. A. G; GHESTI, G. G. Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation. **Elsevier**, v. 103, n. 12, p. 177-186, 2020.

MIRANDA, M. R. S. **Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada**. Tese de Doutorado. Brasília, 2017.

MOHAMMED M et al. Gasification of oil palm empty fruit bunches: a characterization and kinetic study. **Bioresources Technology**, v. 110, p. 628-636, 2012.

MORAIS, S. A et al. Chemical analysis of Pinus oocarpa Wood part I: quantification of macromolecular components and volatils e extractives. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, 2005.

NABAIS, J. M. V. Production of activated carbons from almond Shell. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, p. 234–240, 2011.

NIZAMUDDIN S et al. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. **Fuel**, v. 163, p. 88-97, 2016.

NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa Energética: Caracterização da Biomassa**. Palestra Proferida na I Escola de Combustão, Florianópolis – SC 2007.

NREL/TP-510-42618: Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure, National Renewable Energy Lab, 2011a.

NREL/TP-510-42619: Determination of Extractives in Biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure, National Renewable Energy Lab, 2011b.

NREL/TP-433-7965: National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, 1995.

OASMAA, A.; PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids**. Technical Research Centre of Finland, 65p, 2001.

PARIYAR, P et al. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. **Elsevier**, v. 713, n. 15, p. 433, 2020.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de doutorado. Natal-RN, 2011.

PEDROZA, M. M. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos em processos de pirólise. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, p. 184-207, 2017.

PENEDO, W. R. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte. Fundação CETEC, 1980.

PINELLI, L. L. O. et al. Tracing chemical and sensory characteristics of baru oil during storage under nitrogen. **Food Science Technoly**, v. 60, n. 50, 2015.

PIRES, I.C.S.A. **Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.)** Dissertação de mestrado Ciência dos Materiais, Sorocaba, 2017.

POLONIO, M. L. T.; PERES, F. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde. **Caderno Saúde Pública**, v. 25, n. 8, p. 1653-1666, 2009.

RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimiometria para obtenção de insumos químicos.** Tese de Doutorado. Campinas, 2013.

RAMBO, M. K. D et al. Sustainability of biorefinery processes based on Baru biomass waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 2, p. 273-279, 2020.

REINOSO, R. F.; MARSH, H. Activated carbon. 1.ed. London: **Elsevier**, 2006.

ROCHA, L.S.; SANTIAGO, R.A.C. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipterix Alata* vog.) na elaboração de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n.4, p. 820-825, 2009.

ROWELL, R. M et al. **Cell Wall Chemistry.** Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Editora Taylor & Francis Group, 2005.

SANO, S. M. et al. Baru: biologia e uso. **Embrapa Cerrados-Documentos (INFOTECA-E)**, 2004.

SANO, S. M.; VIVALDI, L. J. **Produção de baru (*Dipteryx alata* Vog.) no seu habitat.** SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE ECOSISTEMAS FLORESTAIS,4., 1996, Belo Horizonte. Forest96: resumos. Belo Horizonte: BIOSFERA,1996. p. 217-218

SANTANA, G. M. Activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) for methylene blue removal: prediction to the environment applications. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 3, p. 1179-1191, 2018.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado.** Dissertação de Mestrado, Brasília, 2008.

SANTOS, A. C. **Uso de resíduo agroindustrial do dendê na produção de biochar para imobilização de lipase *Burkholderia cepacia*.** 18ª Semana de Pesquisa da Universidade de Tiradentes. 2016.

SCAPIN, E. et al. Sustainable production of furfural and 5-hidroximetilfurfural rice husks and soybean peel by using ionic liquid. **Food Science Technology**, 2019.

SCHÜTZ, F. C. A.; ANAMI, M. H.; TRAVESSINI, R. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria. **Inovação e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2010

SEYE, O. et al. Estudo Cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **HA**, v. 3, p. 1-8, 2003.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=vanilina&interface=All&N=0+220003049&mode=match%20partialmax&lang=pt®ion=BR&focus=documents>. Acesso em: 17 de Abril 2020.

SILVA, K. C et al. Caracterização da biomassa da banana-maçã (*musa spp.*) em diferentes estádios de maturação *in natura* e desidratada. **Centro Científico Conhecer**, v. 14, n. 26, p. 125, 2017.

SILVA, C. V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado, Uberlândia, 2013.

SILVEIRA, V. C. F et al. **Caracterização físico-química de óleo de baru proveniente do cerrado do sul goiano**. IV Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG, 2017.

SILVESTRE, W.P et al. **Avaliação do rendimento em bio-óleo da pirólise de bagaço de semente de nabo forrageiro em um reator tambor rotativo**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza-CE, 2016.

SIMANSKY, V.; JURIGA, M. Effect of biochar on soil structure –review. **Acta fytotechnica zootechnica**, v. 21, n. 1, p. 11-19, 2018

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. Tese de Doutorado, Campinas, 2001.

SOUZA, S. N. M; SORDI, A.; OLIVA, C. A. **Potencial de energia Primária de Resíduos Vegetais no Paraná**. 4º Encontro de Energia no Meio Rural. 2002.

SUN, J et al. Biochars derived from various cropstraws: characterization and Cd (II) removal potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 226–231, 2014.

TAKEMOTO, E et al. Composição química da semente do óleo de baru nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. B60, n.2, p.113-117, 2001.

TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. Tese de Doutorado, Curitiba, 2010.

TRUJILLO, A.I et al. Comparison of dry matter and neutral detergent fibre degradation of fibrous feedstuffs as determined with *in situ* and *in vitro* gravimetric procedures. **Animal Feed Science Technol**, v.161, n.49, p.366, 2010.

VERA, R. **Caracterização física e química de frutos de barueiros (*dipteryx latavog.*) de ocorrência natural no cerrado do Estado de Goiás, Brasil.** Tese de Doutorado, Goiânia, 2003.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica.** Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004

WEERACHANCHAI, P.; LEE, J.M. Recyclability of an ionic liquid for biomass pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 169, p.336–343, 2014.

WERTHER, J et al. Combustion of agricultural residues. **Progress in energy and combustion science**. v. 26, p. 1-27, 2000.

ZHANG, C et al. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range. **Bioresource Technology**. v. 304, n. 20, p. 271-276, 2020.

ZHANG L, et al. Application of simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from viscosity reducing of raw sweet potato for bioethanol production at laboratory, pilot and industrial scales. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 6, p. 4573-9, 2011.

ZHONGXIN T; SHENGNAN Y. The effect of preparing temperature and atmosphere on biochar's quality for soil improving. **Waste Biomass Valorization**, n. 10, p. 1395–1405, 2019.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Artigos publicados referentes a este trabalho de dissertação.

1 - OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA DE RESÍDUOS DE BARU PARA A PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO. III Congresso Internacional das Ciências Agrárias, 2018. Trabalho premiado em **SEGUNDO LUGAR** e publicado como artigo.



CERTIFICADO

Certificamos que **YARA KARLA DE SALLES NEMET** apresentou o trabalho intitulado **OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA DE RESÍDUOS DE BARU PARA A PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO**, de autoria de **YARA KARLA DE SALLES NEMET, POLYANA MORAIS DE MELO, ERICA PRIULLI e MAGALE KARINE DIEL RAMBO**, na modalidade **COMUNICAÇÃO ORAL** no **III CONGRESSO INTERNACIONAL DAS CIÊNCIAS AGRÁRIAS - III COINTER PDVAGRO 2018**, evento realizado no período de 08 a 13 de Dezembro 2018, no Espaço Cultural José Lins do Rego, João Pessoa - PB - Brasil, promovido pelo Instituto Internacional Despertando Vocações, e publicado o **ARTIGO COMPLETO** nos Anais do evento (2526-7701).

2 - SUSTAINABILITY OF BIO-REFINERY PROCESS FROM BARU BIOMASS RESIDUES. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2020. **Qualis Alimentos: A2**

<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190169>

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 31, No. 2, 273-279, 2020
Printed in Brazil - ©2020 Sociedade Brasileira de Química

Article

Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste

*Magale K. D. Rambo,^a Michele C. D. Rambo,^b Polyana M. Melo,^c
Nayra Morgana L. de Oliveira,^c Yara K. S. Nemet,^c Elisandra Scapin,^a
Guenther C. C. Viana^d and Daniel A. Bertuol^e*

3 - COMPARATIVE STUDY OF THE PRODUCTS FROM THE PYROLYSIS OF RAW AND HYDROLYZED BARU WASTES. Springer. 2020. **Qualis Alimentos: A2**

Biomass Conversion and Biorefinery
<https://doi.org/10.1007/s13399-019-00585-0>

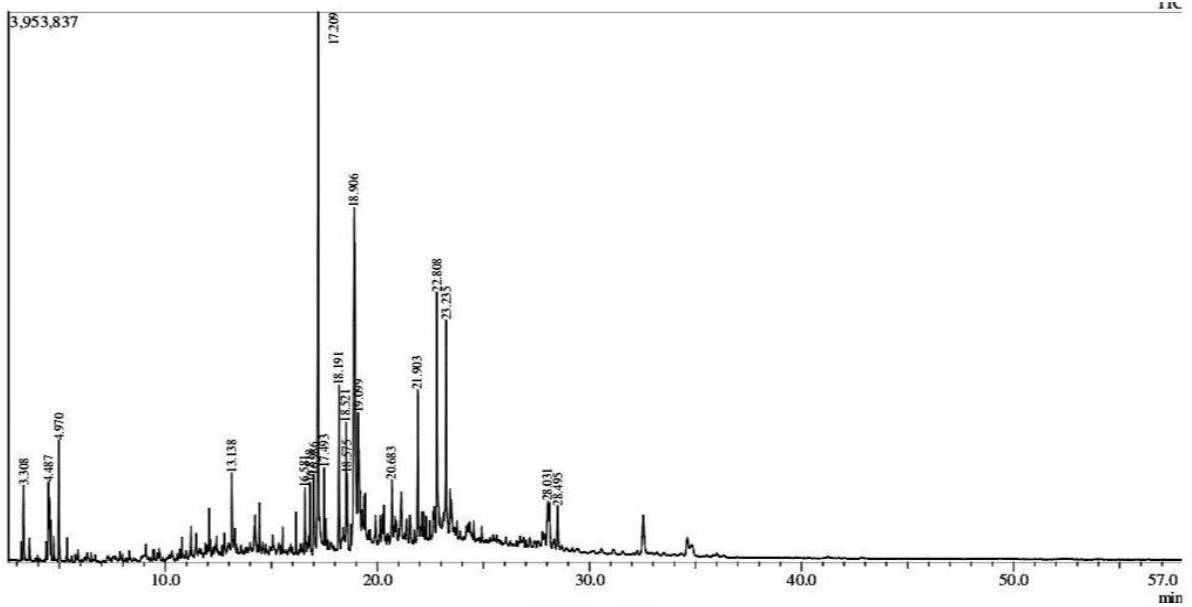
ORIGINAL ARTICLE



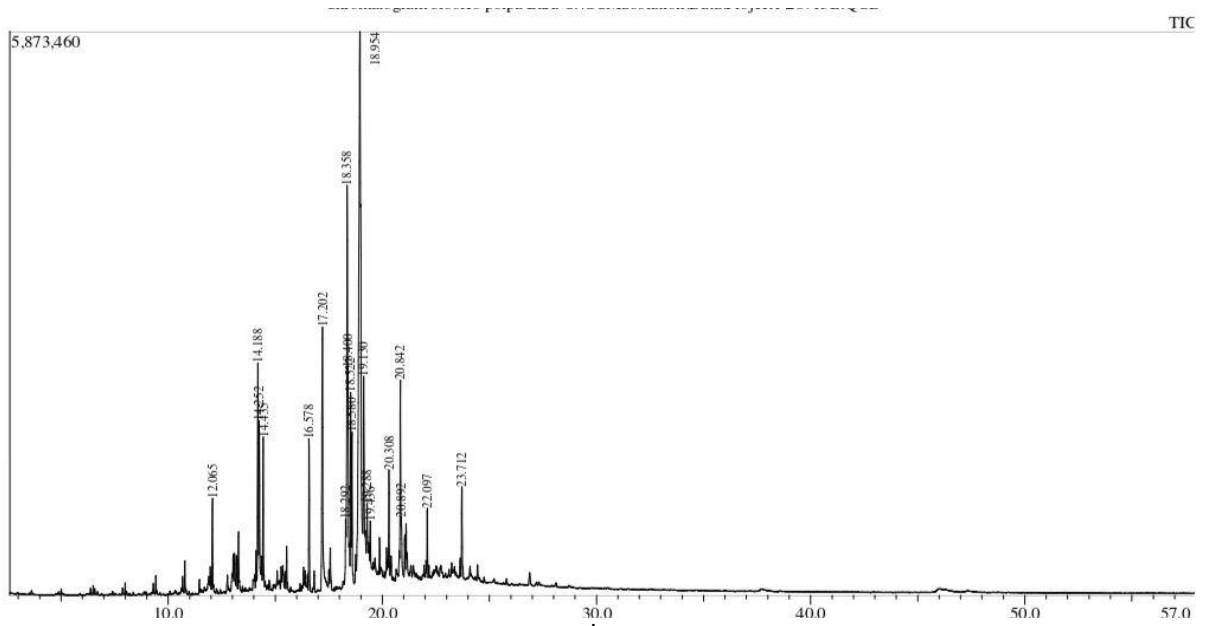
Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes

Magale K. D. Rambo¹ · Yara K. S. Nemet¹ · Cláudio C. S. Júnior¹ · Marcelo Mendes Pedroza² · Michele C. D. Rambo²

APÊNDICE B - Cromatogramas dos bio-óleos obtidos de amostra bruta de mesocarpo (a) e endocarpo (b) de baru



a



b

APÊNDICE C - Cromatogramas do bio-óleo obtido de amostra hidrolisada de mesocarpo (a) e endocarpo (b) de baru

