



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO E  
MEIO AMBIENTE



**CYBELLE CRYSTINNE DO PRADO MARINHO**

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DE AÇAÍ PARA OBTENÇÃO DE  
COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS**

JOÃO PESSOA

2023

**CYBELLE CRYSTINNE DO PRADO MARINHO**

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DE AÇAÍ PARA OBTENÇÃO DE  
COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Desenvolvimento e Meio  
Ambiente da Universidade Federal da  
Paraíba, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. NATALY  
ALBUQUERQUE DOS SANTOS

JOÃO PESSOA

2023

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

M338a Marinho, Cybelle Crystinne do Prado.

Aproveitamento dos resíduos de açaí para obtenção de combustíveis sustentáveis / Cybelle Crystinne do Prado Marinho. - João Pessoa, 2023.

110 f. : il.

Orientação: Nataly Albuquerque dos Santos.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Sustentabilidade. 2. Resíduo de biomassa. 3. Sementes de açaí. 4. Pirólise. 5. Combustíveis sustentáveis. I. Santos, Nataly Albuquerque dos. II. Título.

UFPB/BC

CDU 502.131.1(043)

**CYBELLE CRYSTINNE DO PRADO MARINHO**

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DE AÇAÍ PARA OBTENÇÃO DE  
COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA – da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Trabalho Aprovado. João Pessoa, 08 de fevereiro de 2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nataly Albuquerque dos Santos  
Universidade Federal da Paraíba

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Luiza Mattos Braga  
Universidade Federal da Paraíba

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Célia Dantas Silva (Membro externo)  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Dedico este trabalho ao meu esposo e  
aos meus pais.**

## AGRADECIMENTOS

GRATIDÃO, Deus! Obrigada por ter me sustentado quando eu mais precisava e quando eu menos merecia.

Ao meu esposo Maxwell Marinho pela paciência, apoio, incentivo e companheirismo. Te amo!

Aos meus familiares por todo auxílio ao longo da caminhada. Em especial à minha mãe Rosângela, meu pai e avô Rosalvo e minha avó Jovita (in memoria).

À minha orientadora e professora Nataly Albuquerque dos Santos pelo incentivo, tempo e paciência dedicados a mim.

Aos meus amigos Daniel, Sanierlly, Sarah e Natasha pela amizade e colaboração durante a realização do trabalho.

Agradeço imensamente aos técnicos Ginetton, Saulo e Fernando (LACOM) e a Jonatan (LabMaq) por todo apoio e pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM - CCEN - UFPB) pela disponibilização de toda infraestrutura para realização do trabalho.

Ao Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ - CEAR - UFPB). Em especial a Prof<sup>a</sup>. Marta Célia, pela disponibilização do laboratório para realização das análises realizadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Universidade Federal da Paraíba e todos os colaboradores do PRODEMA.

Aos meus colegas de turma que contribuíram de forma direta ou indiretamente, para a realização desse estudo.

## RESUMO

Alternativas para o uso da semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart) têm sido investigadas para diminuir os impactos causados pelo excesso da produção desses resíduos. Ela é constituída por casca, polpa e semente, sendo essa última a maior parte do fruto, cerca de 80%. O setor da aviação civil tem focado em combustíveis sustentáveis para aviação e tem apostado em utilizar resíduos agroindustriais para a produção de combustível sustentável. Já que a aviação possui um enorme impacto no sistema climático sendo responsável por 2% a 3% das emissões totais de gases de efeito estufa das ações antrópicas. Nesse contexto, o objetivo deste projeto é avaliar o processo de pirólise de biomassa residual de açaí para obtenção de combustível sustentável para aviação. Nesse trabalho investigou-se o estudo da semente de açaí in natura (IN) e com pré-tratamento de ácido sulfúrico na concentração de 3M (PT-3M) antes do processo de pirólise. As biomassas foram avaliadas em termos de análise imediatas e seguiu para a etapa de pré-tratamento incluindo a caracterização através das análises de DSC, FTIR, TGA e PCS. Posteriormente, os experimentos de pirólise foram conduzidos sob duas temperaturas (450 °C e 500 °C), taxa de aquecimento (50 °C/min), com taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min). Os produtos da pirólise foram caracterizados por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A análise imediata das sementes de açaí apresentou resultados pertinentes com os encontrados na literatura, um valor elevado de materiais voláteis em 78,06% e reduzido de teor de cinzas em 1,17%. O poder calorífico superior (PCS) realizado na bomba calorimétrica das biomassas IN e PT-3M da semente de açaí foram 16,28 MJ/kg e 18,60 MJ/kg, respectivamente, apresentando-se como biomassa de potencial para produção de bioenergia. O resultado para o bio-óleo, produto de pirólise, foi satisfatório e atestado nas análises realizadas. Outro produto da pirólise avaliado foi o biocarvão, seus resultados apresentaram-se como alternativa de combustível sólido para geração de calor e energia, apresentando um PCS de aproximadamente 31 MJ/kg.

Palavras-chaves: Resíduo de biomassa. Sustentabilidade. Sementes de açaí. Pirólise. Combustíveis sustentáveis.

## ABSTRACT

Alternatives to the use of açai seed (*Euterpe oleracea* Mart) have been investigated to reduce the impacts caused by the excess production of these residues. It consists of peel, pulp and seed, the latter being the largest part of the fruit, about 80%. The civil aviation sector has focused on sustainable aviation fuels and has invested in using agro-industrial waste to produce sustainable fuel. Since aviation has a huge impact on the climate system, it is responsible for 2% to 3% of total greenhouse gas emissions from anthropogenic actions. In this context, the objective of this project is to evaluate the process of pyrolysis of açai residual biomass to obtain sustainable aviation fuel. In this work, the study of açai seed in natura (IN) and with pre-treatment of sulfuric acid at a concentration of 3M (PT-3M) before the pyrolysis process was investigated. The biomasses were evaluated in terms of immediate analysis and proceeded to the pre-treatment stage including characterization through DSC, FTIR, TGA and PCS analyses. Posteriorly, the pyrolysis experiments were conducted under two temperatures (450 °C and 500 °C), heating rate (50 °C/min), with nitrogen flow rate (5 L/min) and time (5 min). The pyrolysis products were characterized by means of Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The immediate analysis of the açai seeds presented relevant results with those found in the literature, a high value of volatile materials in 78.06% and a reduced value of ash in 1.17%. The superior calorific power (PCS) carried out in the calorimetric bomb of the IN and PT-3M biomass of the açai seed were 16.28 MJ/kg and 18.60 MJ/kg, respectively, presenting themselves as potential biomass for bioenergy production. The result for the bio-oil, a pyrolysis product, was satisfactory and attested in the analyzes carried out. Another product of the pyrolysis evaluated was the biochar, its results presented themselves as an alternative of solid fuel for the generation of heat and energy, presenting a PCS of approximately 31 MJ/kg.

Keywords: Biomass residue. Sustainability. Acai seeds. Pyrolysis. Sustainable fuels.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Planta de Euterpe oleracea (a) e infrutescência, frutos inteiros e cortados de Euterpe oleracea (b). .....	20
Figura 2 - Esquema do processamento de açaí na indústria. ....	21
Figura 3: Composições e componentes da biomassa lignocelulósica. ....	24
Figura 4 - Rotas de processamento da biomassa lignocelulósica. ....	27
Figura 5 - Métodos de pré-tratamento e suas principais técnicas. ....	28
Figura 6 - Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. ....	29
Figura 7 - Classificação dos biocombustíveis. ....	31
Figura 8 - Acesso aos biocombustíveis pela rota de biomassa lignocelulósica. ....	32
Figura 9 - Processo de jato celulósico despolimerizado hidroprocessado. ....	39
Figura 10 - Fluxograma empregado no estudo da biomassa. ....	40
Figura 11 - Estufa de secagem e esterilização. ....	41
Figura 12 - Moinho de facas e moinho de bolas respectivamente. ....	42
Figura 13 - Sementes de açaí após secagem e moagem. ....	42
Figura 14 - Pré-tratamento ácido nas concentrações de 1 e 3M. ....	45
Figura 15 - Espectro de FTIR. ....	46
Figura 16 - Equipamento de DSC. ....	47
Figura 17 - Equipamento de TGA/DSC. ....	47
Figura 18 - Bomba calorimétrica. ....	48
Figura 19 - Sistema aplicado na pirólise: (a) forno pirolítico horizontal, (b) reator de vidro conectado ao condensador, (c) recipientes coletores, (d) banho termostaticado. ....	49
Figura 20 - Espectros de FTIR das biomassas. ....	55
Figura 21 - Curva DSC para amostra das biomassas pré-tratadas PT 1M e PT-3M. ....	57
Figura 22 - (a) Curvas termogravimétricas da biomassa in natura e (b) curvas termogravimétricas da biomassa com pré-tratamento (PT-3M). ....	58
Figura 23 - Espectros de infravermelho nas amostras de bio-óleos IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C. ....	63
Figura 24 - Curvas TG e DTG dos bio-óleos em atmosfera de nitrogênio. ....	65
Figura 25 – Curvas TG e DSC dos bio-óleos em atmosfera de ar sintético. ....	66

Figura 26 - Espectros de infravermelho nas amostras de biocarvões IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C.....	68
Figura 27 - Curvas de TG e DTG dos biocarvões em atmosfera de nitrogênio. ....	70
Figura 28 – Curvas TG e DSC dos biocarvões em atmosfera de ar sintético. ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de cultivo de açaí no Brasil. ....	22
Tabela 2 - Rotas de produção SAF certificados pela ASTM.....	34
Tabela 3 - Resumo das rotas de produção de biocombustível de aviação. ....	35
Tabela 4 - Parâmetros do processo de pirólise rápida. ....	38
Tabela 5 - Parâmetros dos experimentos de pirólise.....	50
Tabela 6 - Análises imediatas aproximadas da biomassa (sementes de açaí) in natura.....	53
Tabela 7 - Grupos funcionais presentes no espectro de biomassa PT-3M.....	55
Tabela 8 - Percentuais para cada evento da curva TG da biomassa PT-3M.....	59
Tabela 9 - Poder Calorífico Superior de diferentes biomassas. ....	60
Tabela 10 - Rendimentos dos produtos de pirólise. ....	61
Tabela 11 - Análise de FTIR de produtos líquidos presentes nas amostras de bio-óleos IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C. ....	64
Tabela 12 - Análise de FTIR dos biocarvões nas amostras de bio-óleos IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEE	Gases de Efeito Estufa
IEA	International Energy Agency – Agência Internacional de Energia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
SAF	Sustainable Aviation Fuel – Combustível Sustentável de Aviação
MME	Ministério de Minas e Energia
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
NUB	Nações Unidas Brasil
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials – Sociedade Americana de Testes e Materiais
BTX	Benzeno, Tolueno e Xilenos
BTL	Biomassa para Líquidos
SPK	Synthesized Paraffinic Kerosine - Querosene Parafínico Sintético
FT	Fischer-Tropsch
HEFA	Hydroprocessed Esters and Fatty Acids- Éster e Ácidos Graxos Hidroprocessados
SIP	Synthesized iso-paraffinic - Isoparafínico Sintetizado
FT-SKA	Fischer-Tropsch Synthetic Kerosene with Aromatics - Querosene Sintético Fischer - Tropsch com Aromáticos
CH	Catalytic Hydrothermolysis - Hidrotermólise Catalítica
HC-HEFA	Hydrocarbon - Hydroprocessed Esters and Fatty Acids - Hidrocarbonetos - Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados
FOG	Fats, Oils, and Grease - Gorduras, Óleos e Graxas
ATJ	Alcohol-to-Jet - Álcool para Jato
OTJ	Oil-to-Jet - Óleo a Jato
HRJ	Hydroprocessed Renewable Jet - Jato Renovável Hidroprocessado

HDCJ	Hydrotreated Depolymerized Cellulosic Jet - Jato Celulósico Despolimerizado Hidrotratado
GTJ	Gas-to-Jet – Gás para Jato
STJ	Sugar-to-Jet – Açúcar para Jato
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
PCS	Poder Calorífico Superior
UF	Unidade Federativa
PT	Pré-tratamento
IN	In natura
ATR	Reflexão Total Atenuada

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
mm	Milímetro
t	Tonelada
ha	Hectares
un	Unidade
β	Beta
p/p	Peso por peso
m/m	Massa por massa
°C	Grau Celsius
s	Segundos
<	Menor que
g	Gramas
h	Hora
min	Minuto
M	Molaridade
mL	Mililitros
m/v	Massa por volume
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
Kbr	Brometo de potássio
cm	Centímetros
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
mg	Miligrama
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
atm	Atmosfera física
MJ/kg	Megajoule por kilograma
C	Carbono
O	Oxigênio
~	Aproximadamente
rpm	Rotações por minuto

# SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 OBJETIVOS.....	19
<b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
2.1 AÇAÍ .....	20
2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	23
<b>2.2.1 Celulose</b> .....	<b>25</b>
<b>2.2.2 Hemicelulose</b> .....	<b>25</b>
<b>2.2.3 Lignina</b> .....	<b>26</b>
2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA .....	27
<b>2.3.1 Pré-tratamento ácido</b> .....	<b>28</b>
2.4 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	30
<b>2.4.1 Combustível Sustentável para Aviação (SAF)</b> .....	<b>32</b>
2.5 ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE SAF .....	33
2.6 PIRÓLISE EM BIOMASSA .....	37
<b>3 - MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
3.1 MATÉRIA – PRIMA.....	41
<b>3.1.1 Obtenção da semente do açaí</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1.2 Preparação da semente do açaí</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1.3 Caracterização da semente de açaí</b> .....	<b>43</b>
3.1.3.1 Umidade (Umd).....	43
3.1.3.2 Teor de materiais voláteis (TV).....	43
3.1.3.3 Teor de cinzas (CZ).....	44
3.1.3.4 Carbono fixo (CF).....	44
3.2 PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO dA BIOMASSA.....	45

<b>3.2.1 Caracterização das sementes de açaí</b> .....	<b>46</b>
3.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
3.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TG).....	47
3.2.1.4 Análise de Poder Calorífico Superior (PCS) .....	48
<b>3.3 PIRÓLISE DA BIOMASSA</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.1 Caracterização do bio-óleo</b> .....	<b>51</b>
3.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG).....	51
3.3.1.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	51
<b>3.3.2 Caracterização do biocarvão</b> .....	<b>52</b>
3.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	52
3.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG).....	52
3.3.2.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	52
3.3.2.4 Análise de Poder Calorífico Superior (PCS) .....	52
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>53</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DE AÇAÍ .....	53
4.2 PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO.....	54
<b>4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2.4 Análise de Poder Calorífico Superior (PCS)</b> .....	<b>59</b>
4.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	61
<b>4.3.1 Caracterização do bio-óleo</b> .....	<b>62</b>

4.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG) em gás nitrogênio .....	64
4.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em gás de ar sintético .....	66
<b>4.3.2 Caracterização do biocarvão .....</b>	<b>67</b>
4.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	67
4.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG) em gás nitrogênio .....	69
4.3.2.3 Análise Térmica e Poder Calorífico Superior .....	71
<b>5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>73</b>
<b>SUGESTÕES FUTURAS.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>88</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

Para mitigar as preocupações ambientais e atender à crescente demanda energética é imprescindível encontrar alternativas de combustíveis renováveis e de baixa intensidade de carbono. E isso tem chamado à atenção de pesquisadores, formuladores de política e organizações que estão se esforçando para criar maneiras inovadoras de gerar energia e combustíveis limpos que sejam ecologicamente corretos (AHMED et al., 2022; KUMAR et al., 2020).

Os combustíveis fósseis estão contribuindo para grandes quantidades de gases de efeito estufa (GEE), já que atendem a mais de 80% do uso global de energia primária, sobretudo em se tratando das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Uma contribuição para o sistema global de fornecimento de energia pode vir de fontes renováveis, como a biomassa, que atualmente é a quarta maior fonte de energia depois das fontes dominantes de base fóssil (AZEVEDO et al., 2019; IEA, 2022).

A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada como fonte de energia ou combustível. Esses materiais são ricos em compostos de energia e podem ser utilizados como matérias-primas nas diversas áreas indústrias. A biomassa pode ser convertida em bio-óleo para produção de biocombustível líquido por via de decomposição termoquímica através do processo de pirólise (KABIR; HAMEED, 2017; MACIEL-SILVA et al., 2019).

A agroindústria do açaí é uma das cadeias produtivas com grande geração de resíduo e sem um beneficiamento estabelecido. Segundo o IBGE, a produção nacional de açaí em 2021 foi de aproximadamente 1,5 milhões de toneladas. Essa cadeia produtiva envolve extrativistas, produtores, intermediários, indústrias de beneficiamento (DAS; SARMAH, 2015; IBGE, 2022). Sato et al. (2020) ressalta que, para cada 100 toneladas de frutos processados para obtenção de polpa, 80 toneladas de resíduos são geradas. Nos diversos estados onde existem indústrias de açaí, ainda não se tem um projeto de implantação de sistema de logística adequado para que evite esses resíduos chegar em locais indevidos, como canais, vias públicas, rios, colaborando com alagamentos das cidades e assoreamento dos rios.

A necessidade do gerenciamento dos resíduos sólidos dispostos nos ambientes urbanos ocasionou uma busca constante por alternativas viáveis que

minimizem os impactos ambientais causados por estes materiais. Nesse contexto, a aplicação de tecnologias para reaproveitamento de energia proveniente dos resíduos sólidos agroindustriais tem sido objeto de estudo (ZHANG et al., 2022).

O setor da aviação civil tem focado em combustíveis sustentáveis para aviação (SAF) e tem apostado em utilizar resíduos agroindustriais para a produção de biocombustíveis. Já que a aviação possui um enorme impacto no sistema climático sendo responsável por 2% a 3% das emissões totais de gases de efeito estufa das ações antrópicas (JIANG; YANG, 2021). Em conformidade com o MME (2022), o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) concedeu uma resolução que institui o Programa de Combustível do Futuro, onde pretende aumentar o uso de combustíveis sustentáveis e de baixa intensidade de carbono no país.

A mudança de combustíveis fósseis para fontes de energias renováveis oferece múltiplos benefícios, pois está relacionado a uma forma mais sustentável de vida e um melhor desenvolvimento socioeconômico para nossa sociedade (HASSAN et al., 2018).

Diante do exposto, a utilização da semente do açaí poderá proporcionar um destino adequado ao descarte deste resíduo, visto que, os efeitos da falta de gerenciamento causarem poluições hídrica, do solo e atmosférica, quando são lançados sem nenhum tratamento, nos rios e lixões (MONTEIRO et al., 2017). Além de ser uma alternativa com grande potencial econômico, ambientalmente limpa e sustentável.

Este projeto está ligado à área de tecnologias para desenvolvimento sustentável ao utilizar biomassa residual para a produção de combustíveis sustentáveis para aviação, contribuindo para a preservação ambiental e para a diminuição das mudanças climáticas, com redução dos gases de efeito estufa. Com isso, trazendo ao projeto uma interdisciplinaridade envolvendo o meio ambiente e tecnologia química. Além disso, pode contribuir com quatro Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS): ODS 3 – Boa saúde e Bem-estar; ODS 7 – Energia Acessível e Limpa; ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis; ODS 13 – Ação Contra a Mudança Global do Clima (NUB, 2021).

Tendo em vista que a cadeia produtiva do açaí gera resíduos com potencial energético, estes resíduos podem ser utilizados com matéria-prima

para produção de combustível sustentável para aviação. Acredita-se que o beneficiamento do resíduo do açaí irá diminuir os impactos ambientais e possibilitar a aplicação de um processo tecnológico sustentável e de interesse para a indústria da aviação.

Duas hipóteses foram consideradas: (1) A utilização de resíduos de açaí diminuirá os impactos ambientais causados por esses resíduos. (2) O pré-tratamento realizado antes do processo de pirólise tem como melhorar o rendimento de seus produtos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o processo de pirólise de biomassa residual de açaí para obtenção de combustível sustentável.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química da semente de açaí;
- Avaliar a eficiência do pré-tratamento ácido na semente de açaí para melhorar as condições da pirólise térmica;
- Avaliar o processo de pirólise térmica e realizar a caracterização de seus produtos.

## 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 AÇAÍ

O açaí é um fruto derivado da planta de palmeira *Euterpe oleracea* Mart., tornando-se uma das principais espécies do gênero *Euterpe*, possuindo uma ocorrência natural na Amazônia. Ela é constituída por casca, polpa e semente, sendo essa última a maior parte do fruto. Uma das principais biomassas residuais são as sementes de açaí, e vem sendo gerada em volumosas quantidades, sendo cerca de 80% do total do processamento da fruta. Na maturação, possui o epicarpo verde ou roxo, conforme a espécie. O mesocarpo é polpudo, que rodeia a semente (endocarpo). A semente do açaí possui um diâmetro médio de 11 a 12 mm, oleaginosa, sendo compostas por lignina, celulose e hemicelulose (63% – 81%), proteínas (5% – 6%), lipídios (2% – 3%) e minerais (2% – 6%) (BURATTO; COCERO; MARTÍN, 2021; SANTOS et al., 2020)

De acordo com Oliveira et al. (2017), a palmeira de caule do açaí (Figura 1a) está agregado formando grandes touceiras na fase adulta, sendo capaz de atingir até 45 estipes por touceira em diferentes fases de desenvolvimento. Sua infrutescência pode variar de 3 a 8 por estipe em diferentes estágios de desenvolvimento (Figura 1b).

Figura 1 - Planta de *Euterpe oleracea* (a) e infrutescência, frutos inteiros e cortados de *Euterpe oleracea* (b).

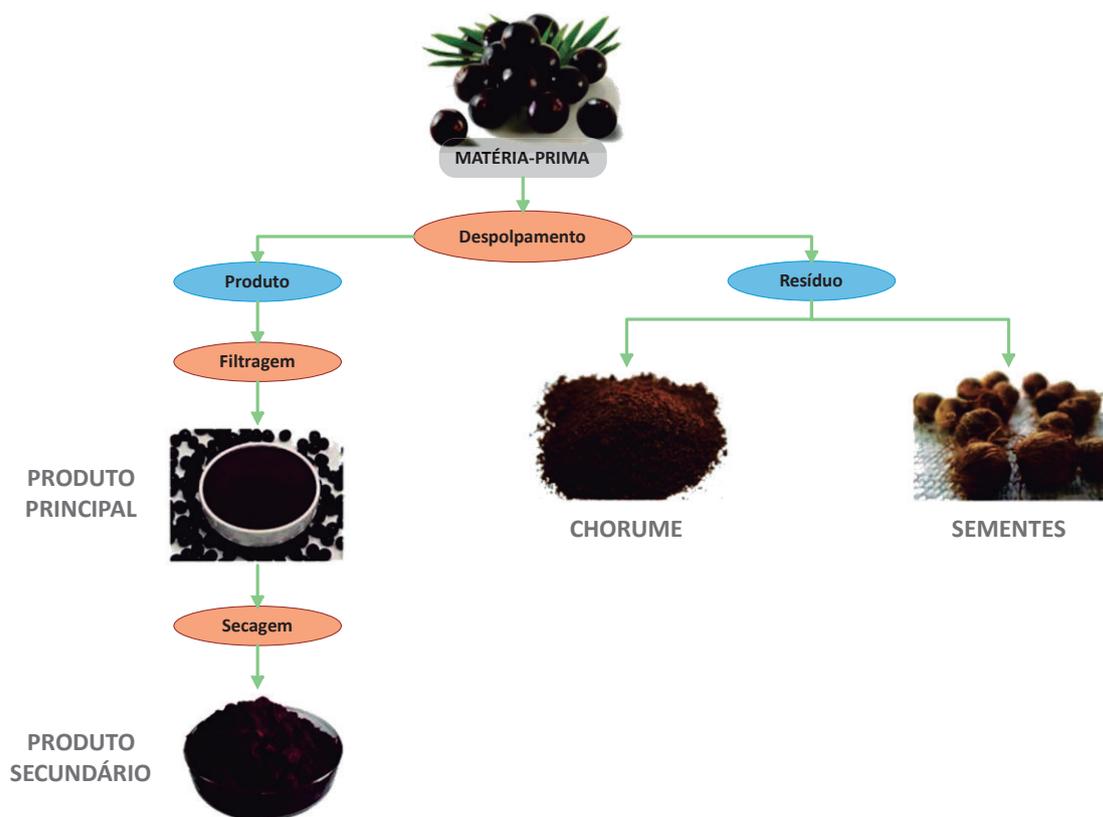


Fonte: Oliveira et al., 2017.

No Brasil, o açaí abrange áreas geográficas nos estados do Pará, Amapá e Maranhão, que fica na região do estuário amazônico, e também abrange outros estados da região Norte, como Tocantins e Mato Grosso (OLIVEIRA et al., 2017).

Segundo Santos et al. (2020), o açaí é usado principalmente para a produção de polpa de açaí, através do processo de despulpamento do fruto (Figura 2). Uma empresa de processamento produz uma grande quantidade de resíduos diários, uma vez que, apenas uma pequena parte da fruta é comestível.

Figura 2 - Esquema do processamento de açaí na indústria.



Fonte: Buratto; Cocero; Martín (2021).

O resíduo do açaí pode ser aproveitado em diversas áreas. Entre as quais, a utilização de propriedades bioativas de produção de enzimas, com atividade antioxidante e antimicrobiana do extrato, para fins farmacêuticos e cosméticos (MARTINS et al., 2021; VIGANÓ et al., 2022); produção de carvão ativado para captura de CO<sub>2</sub> (DE SOUZA et al., 2020b); compostagem, para promover melhorias nas propriedades do solo (SATO et al., 2019); geração de energia (SOUTO et al., 2021); biocombustíveis (MARES et al., 2021); tratamento de

efluentes através do biochar (PESSÔA et al., 2019); adsorção de metais de águas residuais (QUEIROZ et al., 2020); na catálise (ARAUJO et al., 2019); na construção civil pelo meio das fibras do açaí na produção de eco-aglomerado (DE LIMA MESQUITA et al., 2018); bebida aromática (FERNANDES, 2015); supercapacitores (DE SOUZA et al., 2020a), entre outros. No entanto, atualmente no Brasil não existe nenhum empreendimento em larga escala que explore o potencial energético dos resíduos do açaí (MACIEL-SILVA et al, 2019).

A produção de açaí aumentou continuamente nos últimos anos, porém isso não reflete a realidade específica da produção de cada estado, pois em alguns anos houve muitas variações. Geralmente, esse crescimento de produção afluiu devido a combinação entre o aumento de áreas cultivadas, manejadas, extrativas, como também, da utilização de técnicas de manejo que viabilizam o aumento da produtividade (CONAB, 2022). Segundo dados do IBGE (2022), o Brasil, possui 1.485.113 toneladas de açaí produzidos em uma área colhida de 208.111 hectares, referente a dados de 2021.

Na Tabela 1, podemos visualizar o cultivo individual por unidades federativas, em 2021, nas quais o Pará é o maior produtor de açaí do Brasil, seguidos dos estados do Amazonas, Bahia e Maranhão respectivamente. A Paraíba não aparece em nenhum ponto na tabela abaixo relacionadas as atividades de produção do açaí (IBGE, 2022).

Tabela 1 - Produção de cultivo de açaí no Brasil.

<b>Unidades federativas</b>	<b>Quantidade produzida (t)</b> *	<b>Área colhida (ha)</b> *	<b>Estabelecimentos (un) **</b>	<b>Número de pés (un) **</b>
Acre	200	80	201	235.000
Alagoas	149	78	6	6.000
Amapá	-	-	1901	4.203
Amazonas	83.321	5.690	8.495	7.306
Bahia	4.645	1.676	457	1.491
Ceará	-	-	7	4.000
Distrito Federal	-	-	2	-
Espírito Santo	182	54	102	202.000

Unidades federativas	Quantidade produzida (t) *	Área colhida (ha) *	Estabelecimentos (un) **	Número de pés (un) **
Goiás	-	-	10	4.000
Maranhão	3.823	812	436	637.000
Mato Grosso	36	6	34	43.000
Mato Grosso do Sul	-	-	1	-
Minas Gerais	-	-	21	28.000
Pará	1.388.116	198.963	35.374	100.159
Paraíba	-	-	0	-
Paraná	-	-	8	9.000
Pernambuco	14	3	27	38.000
Piauí	-	-	3	0
Rio de Janeiro	8	9	43	61.000
Rio Grande do Norte	-	-	5	6.000
Rio Grande do Sul	-	-	10	30.000
Rondônia	1.441	223	153	179.000
Roraima	1.957	306	466	387.000
Santa Catarina	-	-	6	53.000
São Paulo	-	-	22	155.000
Sergipe	-	-	4	1.000
Tocantins	1.229	200	61	64.000

\* Dados informados até 2021.

\*\* Dados informados até 2017.

Fonte: Adaptado do IBGE, 2022

## 2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

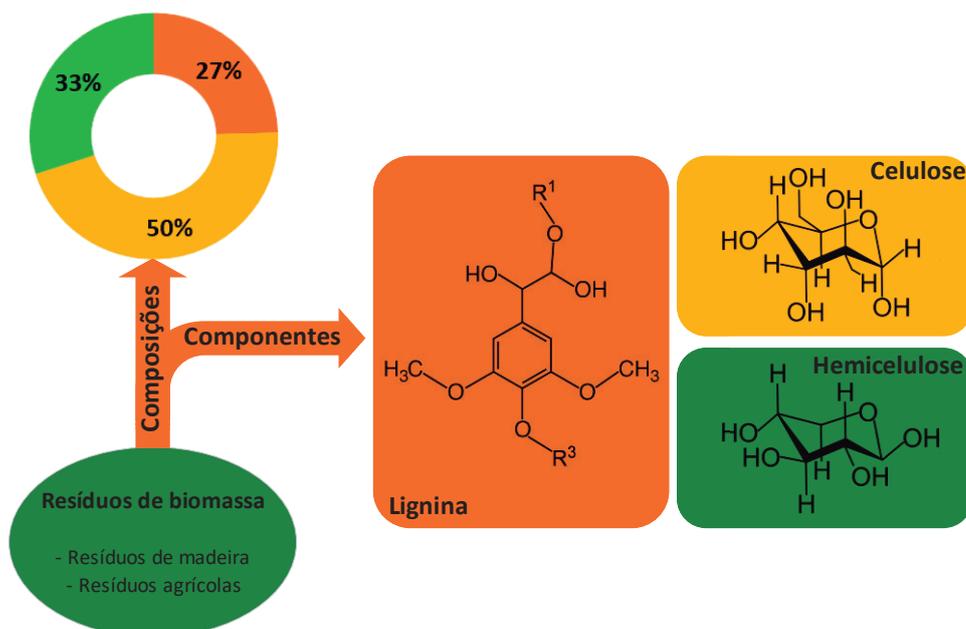
A biomassa lignocelulósica constitui em uma das matérias-primas mais sustentáveis e econômicas, se apresentam em grandes quantidades para a produção de energia de base biológica, pois expressa a matéria seca das plantas, constituídas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina presente nas paredes celulares, além de pequenas frações de cinzas, pectina, proteínas, compostos inorgânicos e extrativos. Seus percentuais variam conforme a

espécie de biomassa. Esta biomassa é oferecida pelos setores florestal, agrícola e industrial, sendo os resíduos florestais e agrícolas encontrados abundantemente e com preços acessíveis. (AHMED et al., 2022; KABIR; HAMEED, 2017; KHAN et al., 2022).

A biomassa lignocelulósica produz vários produtos de valor agregado que incluem reagentes, biogás, solventes e aditivos. E também uma diversidade de biocombustíveis líquidos e gasosos que podem ser produzidos, como etanol, biodiesel, metano e metanol. O bio-óleo tem sido gerado a partir de múltiplos processos de tratamento, tais como processos de pirólise, processos assistidos por micro-ondas e reatores de leito fluidizado (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Os componentes estruturais da biomassa lignocelulósica estão dispostos em uma matriz complexa que produz sua estrutura (Figura 3). Para converter a biomassa em biocombustível, a mesma deve passar por vários processos de pré-tratamento e conversão. E as três composições principais que formam essa biomassa lignocelulósica podem ser convertidas em combustível de aviação. A biomassa apresenta vantagens sobre diversas outras fontes de energia devido à sua possibilidade econômica e benefícios ao meio ambiente (WANG et al., 2022; ZABED et al., 2019).

Figura 3: Composições e componentes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Kabir; Hameed, 2017.

### 2.2.1 Celulose

A celulose é um polímero orgânico e integra uma grande parte da biomassa lignocelulósica, onde representa 35% a 50%, ela é formada por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1-4), e está ligada à matriz de lignina e hemicelulose por ligações covalentes e interações de hidrogênio. É construída com um anel de seis carbonos de unidades de D-celobiose chamado piranose. Devido à existência de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, essas cadeias de celulose possuem uma sustentação que possui uma alta cristalinidade (KABIR; HAMEED, 2017; LIN et al., 2022; WANG et al., 2022)

A celulose proporciona rigidez e ductilidade a estrutura da biomassa. As fibras de celulose são geradas de microfibrilas ligadas por 20 a 300 cadeias de celulose entre si, onde essas microfibrilas são revestidas por lignina e hemicelulose. Por causa dessa sua estrutura cristalina, a celulose não se dissolve na maioria dos solventes, sendo um meio flexível para adquirir materiais como combustíveis, compósitos, filmes, fibras e produtos químicos (ASHOKKUMAR et al., 2022; KUMAR et al., 2022).

### 2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose representa 15% a 33% de biomassa lignocelulósica e dispõe de uma estrutura amorfa e ramificada sendo composta de açúcares (monossacarídeos), como hexoses (glicose, galactose e manose), pentoses (arabinose, ramnose e xilose) e ácidos urônicos (ácidos 4-O-metil glucurônico e ácidos D-galacturônicos), e seu grau de polimerização é em média em torno de 200 (AHMED et al., 2022; KABIR; HAMEED, 2017).

A hemicelulose se liga à superfície da celulose pelo meio das interações de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Ela retém a celulose dentro da parede celular da planta e possui uma unidade estrutural que se dissocia mais rapidamente do que a celulose quando exposta a produtos químicos ou a calor. A hemicelulose também pode impedir a influência favorável entre a celulose e o domínio catalítico das celulasas, mudando a hidrofobicidade da cadeia de celulose ou expandindo o seu diâmetro favorecendo oportunidades de

alterações químicas (ASHOKKUMAR et al., 2022; KUMAR et al., 2022; WANG et al., 2020).

### 2.2.3 Lignina

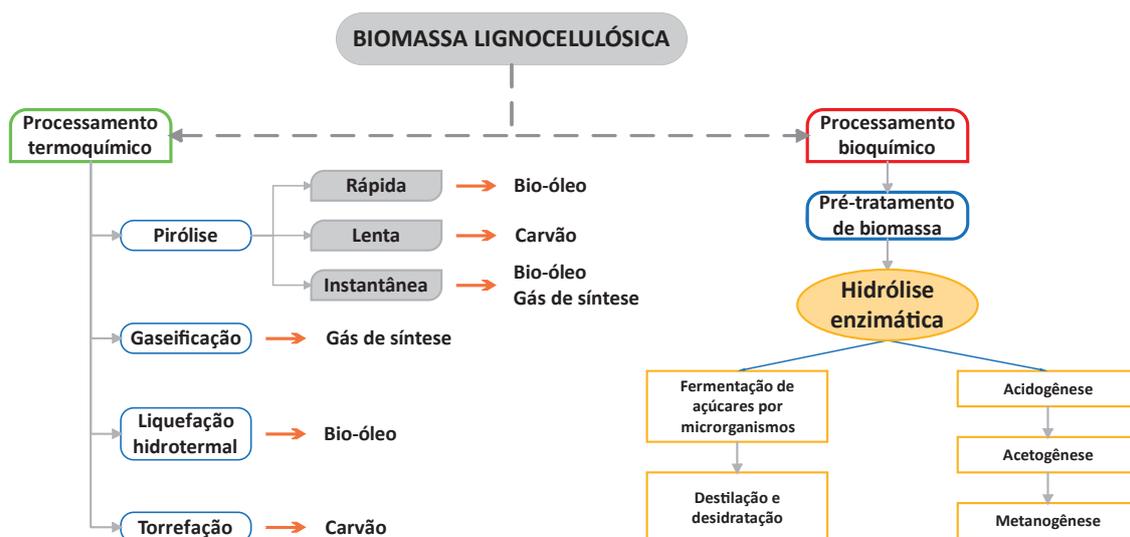
A lignina é o polímero hidrofóbico, aromático bastante complexo, pois possui vários grupos funcionais, hidroxilas éster, hidroxilas fenólicas e carboxilas, não carboidratadas, atuando como sítios reativos. A lignina é constituída por cerca de 10% a 27% da biomassa lignocelulósica, entre os quais, essa proporção dependente da espécie. O grau de polimerização para o polímero aromático varia de 450 a 550 unidades, isso faz com que as fibras de hemicelulose e celulose se mantenham unidas na parede celular da planta proporcionando sua rigidez estrutural, sendo responsável pela ligação de celulose e hemicelulose (KABIR; HAMEED, 2017; KUMAR et al., 2020; SARAVANAN et al., 2022).

Sua estrutura molecular, por ser grande, confere resistência mecânica às plantas, tornando-as impenetráveis e resistentes a estresse oxidativo e infecções patogênicas. É a lignina que une através de ligações covalentes a celulose e a hemicelulose em uma estrutura tridimensional amorfa formando uma camada protetora, representando o componente menos passível à decomposição térmica (ASHOKKUMAR et al., 2022; PREETHI et al., 2021; WANG et al., 2020)

Outros componentes estão incluídos na biomassa, além destes três citados acima, são chamados de extrativos e estão em frações menores que 10% p/p da biomassa, onde sua principal função é impedir a penetração de microrganismos na planta (KABIR; HAMEED, 2017; KUMAR et al., 2022).

A biomassa lignocelulósica por apresentar uma estrutura mais complexa, exige um processamento diferente para poder se transformar em biocombustíveis (RODIONOVA et al., 2022). Existem duas rotas: o processamento termoquímico e o processamento bioquímico (Figura 4).

Figura 4 - Rotas de processamento da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Rodionova et al., 2022.

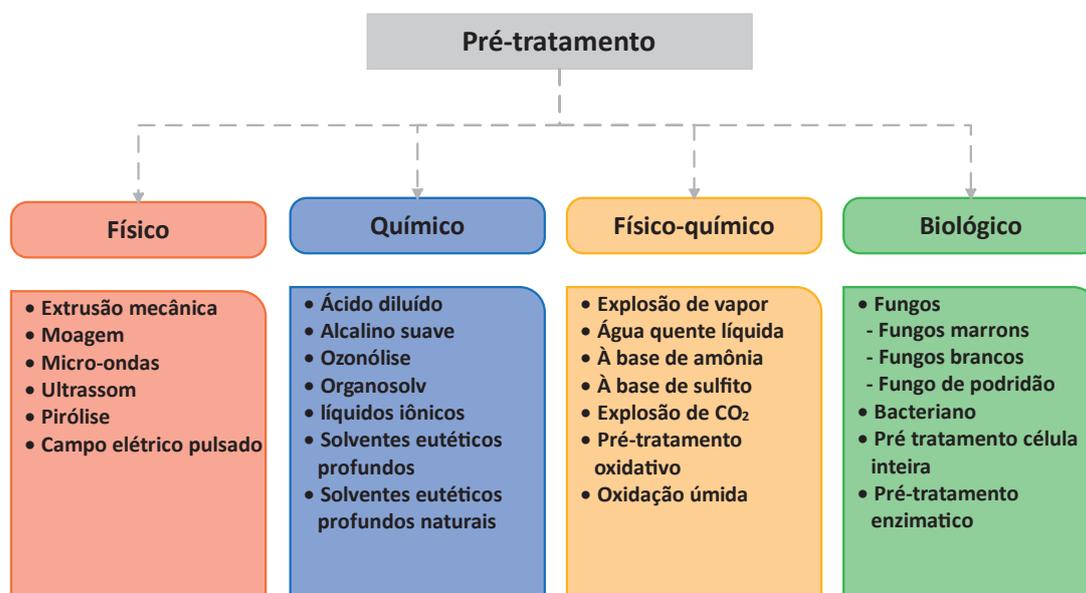
### 2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

O pré-tratamento é a primeira e essencial etapa na transformação da biomassa em biocombustível. Um grande problema no uso de biomassa na produção de biocombustíveis é a baixa acessibilidade enzimática e microbiana da celulose devido à complexa associação de celulose, hemicelulose e lignina, e por esse motivo, demanda uma etapa de pré-tratamento, pois pretende aumentar a acessibilidade enzimática do açúcar intracelular na biomassa. (BORO et al., 2022).

O pré-tratamento tem a função de modificar os componentes da biomassa, fazendo com que as interações entre a celulose, hemicelulose e lignina sejam modificadas quimicamente, para que a celulose se torne mais acessível as etapas posteriores. O principal objetivo dos processos de pré-tratamento é alterar a forma estrutural da biomassa, para reduzir a cristalinidade da celulose e poder recuperá-la, ampliar a porosidade e a área superficial, degradar a hemicelulose e lignina, reduzir o tamanho das partículas, para posterior sacarificação da lignocelulose em biocombustível. Desse modo, métodos de pré-tratamento são fundamentais para degradar a estrutura da biomassa, já que possuem materiais muito fibrosos (AB RASID et al., 2021; BHATTARAI et al., 2015).

Existem quatro tipos de métodos de pré-tratamento (Figura 5): físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. O pré-tratamento físico é capaz de reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área superficial da biomassa. O químico é baseado no tipo de produto químico utilizado e seu principal objetivo é remoção da hemicelulose ou lignina. O físico-químico é uma abordagem combinada dos métodos já citados, de modo que possa obter melhores rendimentos. E o biológico ocorre por intermédio de microrganismos. É importante destacar que o processo de pré-tratamento não favorece a formação de compostos inibitórios e nem a perda na fração de interesse (AB RASID et al., 2021; BHATTARAI et al., 2015; KUMAR; SHARMA, 2017; SINDHU et al., 2016).

Figura 5 - Métodos de pré-tratamento e suas principais técnicas.



Fonte: Adaptado de Ahmed et al., 2022 e Kumar; Sharma, 2017.

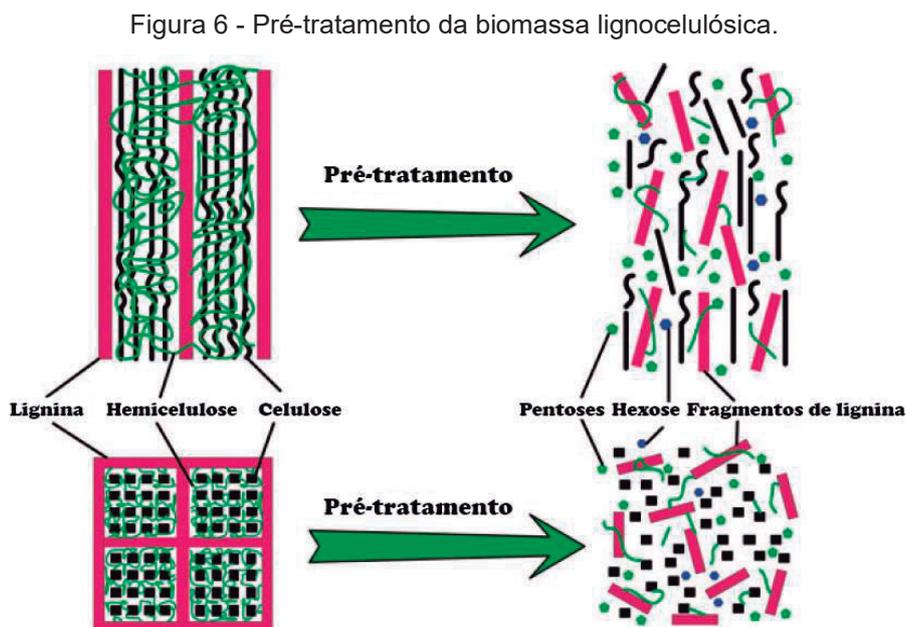
Entre os métodos de pré-tratamento, o pré-tratamento ácido é uma técnica que apresenta uma alta eficiência para remover as espécies inorgânicas e, conseqüentemente, ter a chance de aumentar a qualidade e o rendimento do bio-óleo (KUMAR; SHARMA, 2017).

### 2.3.1 Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido é uma técnica química eficiente utilizada para romper as ligações glicosídicas da celulose e solubilizar uma fração de

hemicelulose e lignina, permitindo que a celulose se torne mais acessível (Figura 6). Pode ser utilizado ácidos concentrados ou diluídos para degradar essa biomassa (LORENCI WOICIECHOWSKI et al., 2020; RODIONOVA et al., 2022).

O pré-tratamento com ácido depende de vários parâmetros como concentração de ácido, tipo de ácido, proporção sólido-líquido e temperatura. Ele também oferece um efeito de fracionamento de hemicelulose e lignina, que às vezes, não é necessária uma hidrólise enzimática, pois o próprio ácido pode hidrolisar a biomassa para produzir açúcares fermentáveis. Em alta temperatura com tempo de reação curto o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído pode melhorar consideravelmente a hidrólise enzimática digestiva do sólido tratado, removendo principalmente hemicelulose (BEHERA et al., 2014; HASSAN et al, 2018; KIM et al, 2016).



Fonte: Zhao et al. 2012.

Os ácidos podem ser divididos em ácidos orgânicos como ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, ácido oxálico e em ácidos inorgânicos como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico que podem ser utilizados para quebrar as ligações de hemicelulose e lignina. Entretanto, não é recomendado a utilização de ácidos concentrados porque são corrosivos e precisam ser recuperados para que o pré-tratamento seja economicamente viável. É indicado que seja empregado ácidos diluídos tornando o processo mais eficiente para a biomassa,

permitindo uma degradação mais baixa e com melhores aproveitamentos. O ácido diluído é frequentemente usado para a produção de furfural que pode ser convertido em uma variedade de polímeros, solventes e combustíveis. A utilização de ácido sulfúrico tem sido bastante empregada devido à sua alta atividade catabólica (BEHERA et al., 2014; RODIONOVA et al., 2022).

Kumar et al. (2022) afirma que o pré-tratamento da biomassa com produtos químicos, como ácidos diluídos, tem sido considerada vantajosa para eliminar as espécies inorgânicas e melhorar a qualidade do bio-óleo. Além do mais, ocasiona mudanças significativas na estrutura e aumenta o diâmetro médio dos poros da biomassa.

## 2.4 BIOCOMBUSTÍVEIS

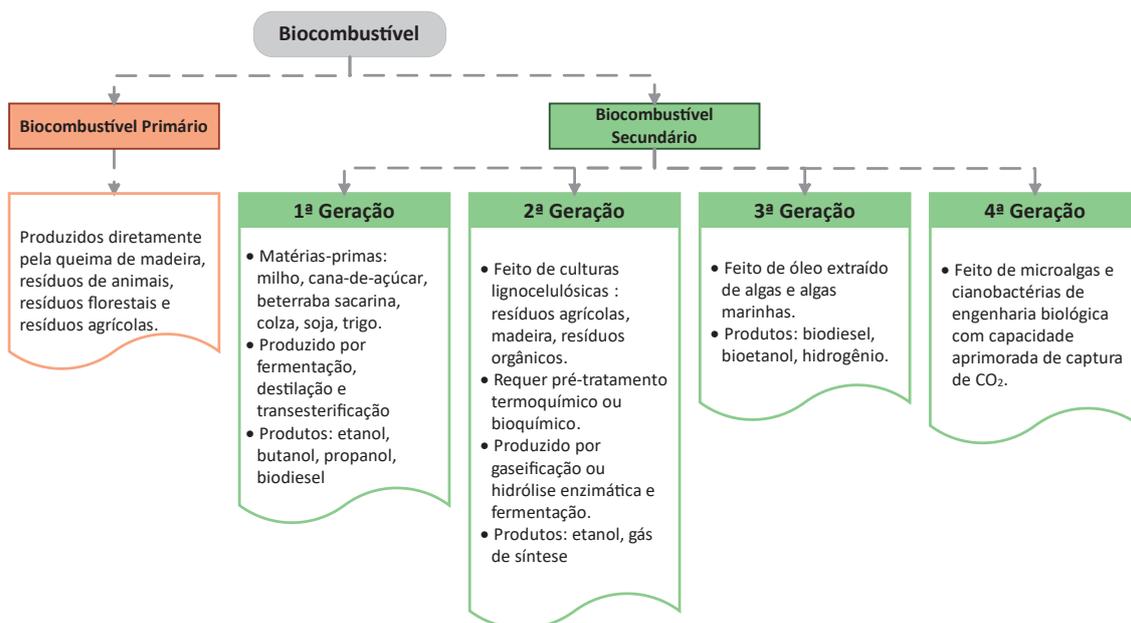
Os biocombustíveis são combustíveis renováveis resultantes de biomassa que podem substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis fósseis em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. São produzidos sobretudo a partir de materiais de base biológica, como plantas terrestres, algas e bactérias. Isso é feito convertendo a biomassa das matérias-primas em diversas formas de energia, como calor, eletricidade, biogás e combustíveis líquidos (ANP, 2019; MAT ARON et al., 2020).

Os biocombustíveis “drop-in” são os biocombustíveis que podem ser misturados com querosene de aviação normalizado até uma proporção específica, consentindo o uso da mesma infraestrutura de abastecimento, não exigindo adaptação de aeronaves ou turbinas (EMBRAER et al., 2013). O combustível sustentável para aviação (SAF) é um combustível sintético decorrente de biomassa renovável formada por uma mistura de hidrocarbonetos destinado ao uso em turbinas aeronáuticas em substituição parcial com até 50% (m/m) ao querosene de aviação (ASTM D7566). De acordo com Zhao et al. (2014), o SAF constitui em sua caracterização hidrocarbonetos de carbono entre C9 – C16, abrangendo compostos aromáticos, alcanos lineares e ramificados e ciclanos.

Os biocombustíveis são classificados em biocombustíveis primários, que são utilizadas as matérias-primas não refinadas e os biocombustíveis secundários, que são subdivididos em primeira, segunda, terceira e quarta

geração (Figura 7). Normalmente, os biocombustíveis primários possuem baixa eficiência e provocam poluição por causa de suas emissões tóxicas. Os biocombustíveis de segunda geração obtidos a partir de biomassa lignocelulósica são os mais apropriados das quatro gerações devido à sua afluência, sustentabilidade econômica e emissões de carbono zero (KARIMI-MALEH et al., 2022; RODIONOVA et al., 2022; SARAVANAN et al., 2022).

Figura 7 - Classificação dos biocombustíveis.



Fonte: Rodionova et al., 2022

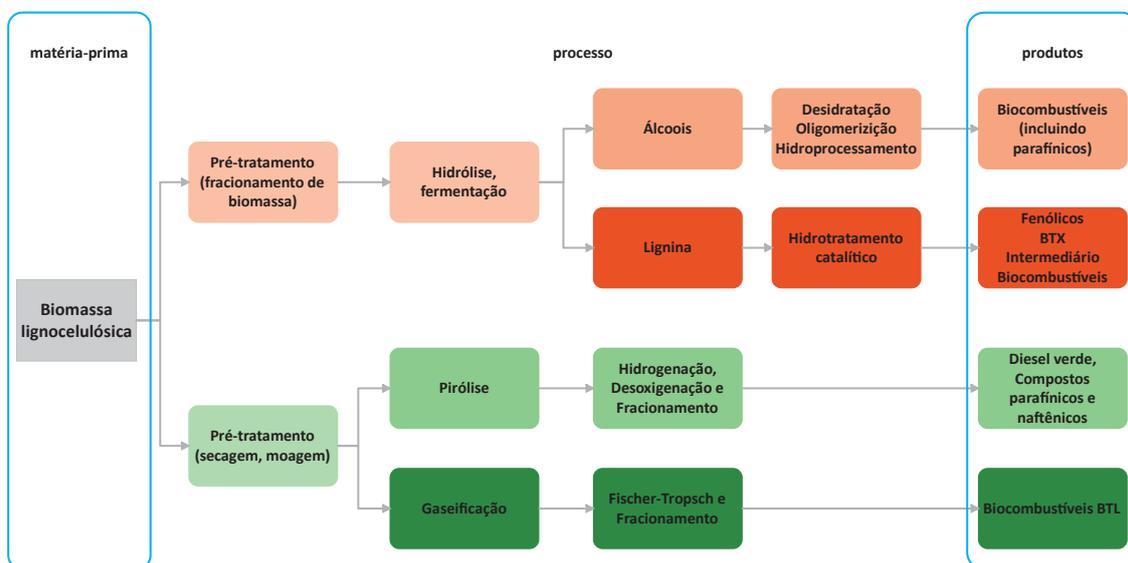
É a partir da biomassa lignocelulósica de culturas não alimentares e residuais que são desenvolvidos os biocombustíveis de segunda geração, entre os quais estão madeira, resíduos orgânicos e resíduos agrícolas, e essas biomassas utilizadas como matérias-primas têm necessidade de passar por etapas adicionais como pré-tratamento, hidrólise enzimática ou termoquímicas para melhor eficiência (AB RASID et al., 2021; ALE et al., 2019).

A utilização de biocombustíveis pode alcançar a sustentabilidade e a segurança energética, visto que, reduzem os poluentes do ar durante a combustão, com isso, diminuem as emissões de GEEs, em particular do CO<sub>2</sub>, conseqüentemente, reduzem os níveis de poluição e minimizam o impacto ecossistêmico. A produção de biocombustíveis através da extração de energia

da biomassa tem potencialidade para assegurar globalmente a segurança energética e a segurança alimentar (KHAN et al., 2022).

A obtenção do bioquerosene a partir da biomassa lignocelulósica após o pré-tratamento pode ser obtida por meio de duas etapas até o produto final (Figura 8). A primeira, a matéria-prima é convertida diretamente em açúcares por hidrólise e fermentação seguida de síntese de bioquerosene, e a segunda, a matéria-prima é primeiro convertida em produtos intermediários por tratamento termoquímicos (pirólise ou gaseificação) e depois convertida para bioquerosene (ASHOKKUMAR et al., 2022; CHIARAMONTI, 2019).

Figura 8 - Acesso aos biocombustíveis pela rota de biomassa lignocelulósica.



\* Benzeno, tolueno e xilenos.

\*\* Biomassa para líquidos.

Fonte: Adaptado de Chiaramonti, 2019 .

#### 2.4.1 Combustível Sustentável para Aviação (SAF)

Os combustíveis sustentáveis para aviação são combustíveis produzidos a partir de matérias-primas provenientes de fontes renováveis. O SAF é um combustível “drop-in”, que tem um avanço tecnológico que pode substituir o combustível de aviação tradicional, como citado anteriormente, pois são semelhantes aos combustíveis de petróleo e totalmente compatível com a sua infraestrutura, podendo ser misturados com combustível de aviação convencional para garantir uma composição equilibrada de parafinas, olefinas e

aromáticos. A proporção dessa mistura varia com a tecnologia de produção do SAF e atualmente pode ter no máximo uma proporção de mistura de 50% com o combustível de aviação convencional (CHAO et al., 2019; JIANG; YANG, 2021; SHAHRIAR; KHANAL, 2022).

Cada SAF pode possibilitar uma redução ao longo de seu ciclo de vida de até 80% nas emissões de carbono, em comparação com os combustíveis fósseis. Podem variar suas fontes e garantir seu fornecimento e proteção ambiental. Outras vantagens são as reduções de emissões de enxofre e material particulado, com 100% e 90% respectivamente (CHAI; ZHOU, 2022; IATA, 2015).

## 2.5 ROTAS TECNOLÓGICAS DE PRODUÇÃO DE SAF

As rotas termoquímicas e bioquímicas são as vias utilizadas para a produção de SAF. A via bioquímica utiliza microrganismos para reduzir enzimaticamente a biomassa aos produtos intermediários para SAF, só que necessita de processamento adicional. As vias termoquímicas geralmente envolvem tecnologias de pirólise ou gaseificação para converter-se em SAF (SHAHRIAR; KHANAL, 2022).

Os combustíveis sustentáveis de aviação para serem certificados como “drop-in” e combustível destilado, atendem aos critérios para serem aprovados da American Society for Testing and Materials (ASTM) e outros órgãos reguladores para aplicação na aviação civil e militar. As rotas certificadas estão associadas à síntese de Querosene Parafínico Sintético (SPK). O D1655 é combustível para turbinas de aviação, o D7566 é combustível para jatos que consiste em componentes de mistura convencionais e sintéticos e o D4054 são novos combustíveis de turbina de aviação e aditivos de combustível. Até outubro de 2021 a ASTM certificou nove vias de produção de SAF, conforme apresentado na Tabela 2 (ASHOKKUMAR et al., 2022; CHIARAMONTI, 2019; LAHIJANI et al., 2022).

Tabela 2 - Rotas de produção SAF certificados pela ASTM.

<b>Referência ASTM</b>	<b>Rotas de Produção</b>	<b>Aprovado em</b>	<b>Matérias-primas utilizadas</b>	<b>Proporção de mistura permitida por volume</b>
ASTM D7566-Anexo 1	FT	Setembro de 2009	Biomassa à base de carbono	50%
ASTM D7566-Anexo 2	HEFA	Junho de 2011	Matéria-prima à base de óleo	50%
ASTM D7566-Anexo 3	SIP	Junho de 2014	Biomassa lignocelulósica	10%
ASTM D7566-Anexo 4	FT-SKA	Novembro de 2015	Biomassa à base de carbono	50%
ASTM D7566-Anexo 5	Álcool (Isobutanol) em Jato	Abril de 2016	Matéria-prima à base de álcool ou açúcar	50%
	Álcool (Etanol) em Jato	Abril de 2018	Matéria-prima à base de álcool ou açúcar	50%
ASTM D7566-Anexo 6	CH	Fevereiro de 2020	Algas, óleos usados, plantas oleaginosas	50%
ASTM D7566-Anexo 7	HC-HEFA	Maio de 2020	Algas	10%
ASTM D1655-Anexo A1	Coprocessamento FOG	Abril de 2018	Matéria-prima à base de óleo	5%
ASTM D1655-Anexo A1	Coprocessamento FT	Maio de 2020	Biomassa à base de carbono	5%

Fonte: Adaptado de Shahriar; Khanal, 2022.

No Brasil a produção e comercialização do querosene de aviação está regulamentado pela Resolução ANP nº 778, de 2019 que segue à norma da ASTM D7566 e são cinco. A fischer-tropsch (FT) e fischer-tropsch com

aromáticos (FT/A) pela rota termoquímica; o álcool para jato (ATJ) produzidos por rota bioquímica; os ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA) produzidos pela rota química e o isoparafinas sintetizadas (SIP) que é o hidroprocessamento de açúcares fermentados pela rota química. De acordo com Resolução ANP N° 856, de 22 de outubro de 2021, houve uma atualização e foram adicionadas mais duas rotas de produção e comercialização para querosene de aviação: o querosene de hidrotérólise catalítica (CHJ); e o querosene parafínico sintetizado por hidrocarbonetos bioderivados, ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (SPK-HC-HEFA). (BRASIL, 2019, 2021).

Outras vias de conversão ainda estão em etapas de pesquisa e desenvolvimento para serem implementados para produzir SAF, incluem os processos de pirólise, jato renovável hidroprocessado, liquefação hidrotermal e hidrotérólise catalítica da biomassa celulósica. Na Tabela 3 podemos visualizar o resumo das vias de produção dos biocombustíveis de aviação, assim como as principais empresas e agências governamentais que iniciaram a realização de voos de testes e análises laboratoriais em biocombustíveis de aviação (HAO et al., 2021; OSSLER et al., 2021; SHAHRIAR; KHANAL, 2022).

Tabela 3 - Resumo das rotas de produção de biocombustível de aviação.

<b>Categorias</b>	<b>Rotas</b>	<b>Empresas americanas ou internacionais *</b>	<b>Companhias aéreas/fabricantes</b>
Álcool a jato (ATJ)	Etanol a jato	Agência de Projetos de Pesquisa Avançada de Defesa (DARPA), Administração Federal de Aviação (FAA)	Boeing, Virgin Atlantic
	Butanol a jato	U.S. Navy/NAWCWD,	Continental Airlines; United Airlines

<b>Categorias</b>	<b>Rotas</b>	<b>Empresas americanas ou internacionais *</b>	<b>Companhias aéreas/fabricantes</b>
		AFRL, DLA, USAF	
			Boeing, Lufthansa, Virgin Atlantic, Virgin Blue. GE Aviation, Air New Zealand, Rolls-Royce, Continental,
		U.S. Navy, USAF, Netherland Air Force, NASA, Dutch Military, EADs	CFM, JAL, Airbus, KLM, Pratt & Whitney, Air China, TAM Airlines, Jet Blue Airways, IAE, United Airlines, Air France, Finnair, Air Mexico, Thomson Airways, Porter Airlines, Alaska Airlines, Horizon Air, Etihad Airways, Romanian Air, Bombardier
Óleo a jato (OTJ)	Jato renovável hidroprocessado (HRJ)		
	Hidrotermólise catalítica (CH)	FAA CLEEN, NRC Canada, AFRL	Rolls-Royce, Pratt & Whitney
	Jato celulósico despolimerizado hidrotratado (Pirólise ou HDCJ)	FAA	N/A
Gás a jato (GTJ)	Síntese FT	U.S. DOE, U.S. DOD, USAF, Ontario government	Qatar Airways, United Airlines, Airbus, British Airways
	Fermentação a gás	N/A	Virgin Atlantic
Açúcar a jato (STG)	Atualização catalítica de açúcar para jato	AFRL, U.S. DOE	N/A
	Hidrocarbonetos biológicos de açúcar direto	U.S. Navy, FAA	Boeing; Embraer; Azul Airlines; GE; Trip Airlines

\*Siglas nesta coluna são apresentadas em inglês.

Fonte: Adaptado de Lahijani et al. 2022.

## 2.6 PIRÓLISE EM BIOMASSA

O processo de pirólise é o termo dado a degradação térmica sem a presença do oxigênio. Essa técnica de conversão termoquímica ocorrendo variações conforme as condições e das características do material. É uma reação endotérmica e geralmente realizada em altas temperaturas em um ambiente sem oxigênio (DAS; SARMAH, 2015; DHYANI; BHASKAR, 2018).

A pirólise da biomassa sofre modificações complexas durante seu processo, geralmente é usada em temperaturas entre 300 °C a 700 °C e os componentes estruturais da biomassa se dissociam em produtos como bio-óleos, sendo este um potencial combustível para veículos, o biocarvão (biochar) ou gás de síntese (biogás). Para a produção desses produtos são necessárias condições operacionais como velocidade de aquecimento, contato entre voláteis e sólidos, temperatura, tempos de residência e a espécie da biomassa empregada. O rápido aquecimento da biomassa em atmosfera inerte sucede na produção de vapor orgânico composto por fragmentos de polímeros de celulose, hemicelulose e lignina encontrados na biomassa. Para garantir uma decomposição total da matriz da biomassa em frações, são necessárias temperaturas superiores a 400 °C. De outro lado, um aumento de temperatura acima de 600 °C leva a um acréscimo de produtos de pirólise não condensáveis. Em relação a pirólise rápida, em sua grande maioria, o produto é óleo de pirólise ou bio-óleo. Essa disposição desse bio-óleo depende principalmente da composição lignocelulósica da biomassa. Sendo está tecnologia muito eficiente e econômica para a conversão da biomassa em hidrocarbonetos utilizados para combustíveis (IÁÑEZ-RODRÍGUEZ et al., 2021; KABIR; HAMEED, 2017; KARIMI-MALEH et al., 2022; ONG et al., 2019; OSSLER et al., 2021).

Entre todos os produtos de pirólise, o bio-óleo é considerado de grande importância e visto como um futuro combustível “drop-in”, enquanto o biocarvão produzido pode ser utilizado como corretivo do solo na agricultura ou combustível sólido, e a mistura de gases pirolíticos podem ser utilizados diretamente para aplicações energéticas (KUMAR et al., 2020).

A pirólise rápida de biomassa tende a produzir altos rendimentos de óleo de pirólise e exige vários parâmetros como uma temperatura moderada, taxas de aquecimento elevadas, altas taxas de transferência de calor e tempo de residência de vapor curto e rápido (Tabela 4). A pirólise rápida catalítica pode ser usada para melhorar a qualidade dos óleos de pirólise (GUDA et al., 2015; USINO et al., 2021).

Tabela 4 - Parâmetros do processo de pirólise rápida.

<b>Parâmetros</b>	<b>Pirólise rápida</b>
Temperatura de pirólise (°C)	425 - 550
Taxa de aquecimento (°C/s)	10 - 200
Tamanho da partícula (mm)	< 1 - 2
Tempo de residência do vapor (s)	0,5 - 10

Fonte: Guda et al., 2015.

A pirólise de resíduos agrícolas é viável, pois o cultivo de culturas agrícolas tem menor demanda de área e menor período de cultivo, comparativamente com a biomassa de madeira (DHYANI; BHASKAR, 2018).

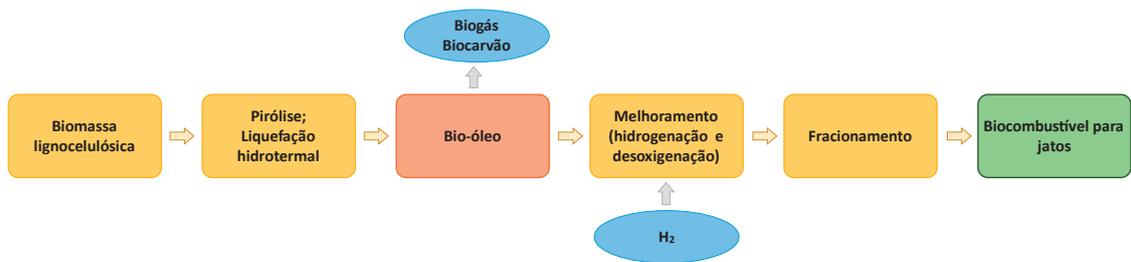
O resíduo fresco do açaí possui um teor de umidade que varia de 30% a 40%. Para o processo de pirólise é relevante reduzir esse teor de base úmida para que possa ocorrer o aumento da capacidade de conversão térmica e ampliar o rendimento da matéria-prima (NAGATA et al., 2020).

As características individuais de pirólise da celulose, hemicelulose e lignina se dissociam em diferentes faixas de temperaturas. A celulose se decompõe na faixa de temperatura de 315 °C a 400 °C. A hemicelulose se degrada mais fácil, ocorre em temperaturas mais baixa, variando de 200 °C a 315 °C. A decomposição da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura de 150 °C - 900 °C, gerando maiores quantidades de resíduos sólidos, isso talvez seja atribuído ao fato de que a atividade das ligações químicas na lignina ocupa uma faixa mais ampla de temperatura (CHEN et al., 2019; DHYANI; BHASKAR, 2018; GUDA et al., 2015; SHEN et al., 2015).

Outra rota de conversão de combustíveis sustentáveis para jato, em fase de certificação, ocorre por meio do processo de jato celulósico despolimerizado hidroprocessado (HDCJ) utilizando a pirólise ou hidrotermal da biomassa

lignocelulósica, conforme mostrado pelo diagrama simplificado na Figura 9. Essa é uma tecnologia atualizada por hidrotratamento que emprega o óleo para transformar os bio-óleos produzidos em combustíveis de aviação (WEI et al., 2019).

Figura 9 - Processo de jato celulósico despolimerizado hidroprocessado.

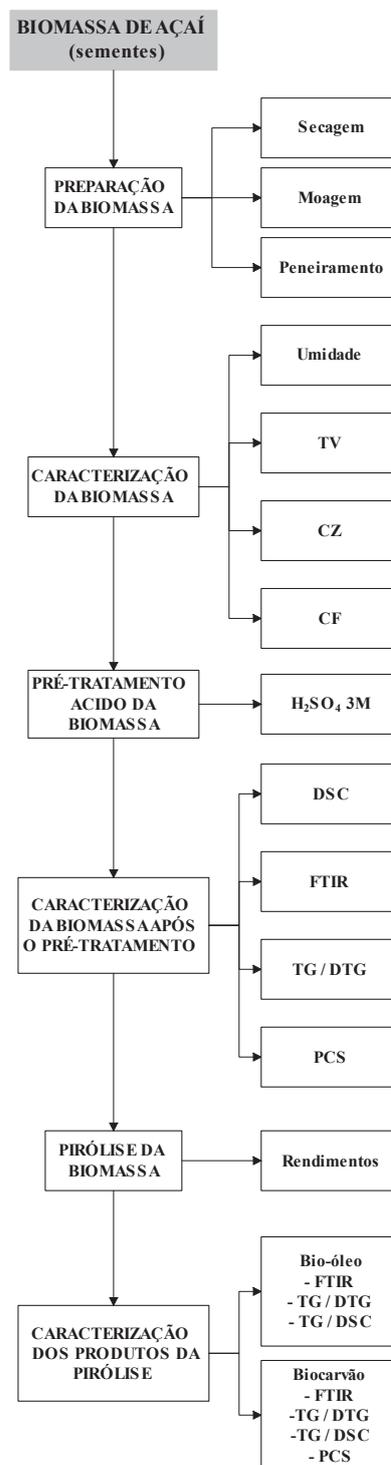


Fonte: Wei et al. 2019.

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

O fluxograma global aplicado no estudo dos procedimentos experimentais está disposto conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma empregado no estudo da biomassa.



Fonte: Autor, 2023.

As análises da pesquisa foram realizadas nos Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM – CCEN), Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ – CEAR), Laboratório de Processo e Operações Unitárias (LaPOU -CTDR), Laboratório de Operações Unitárias (LabOP – CT) da Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

### 3.1 MATÉRIA – PRIMA

#### 3.1.1 Obtenção da semente do açaí

As sementes de açaí, subproduto adquirido na operação de despulpamento do fruto, foram cedidas e coletadas em estabelecimentos comerciais de Manaus – AM.

#### 3.1.2 Preparação da semente do açaí

Para a preparação das sementes de açaí, inicialmente foi realizado o processo de secagem em estufa de secagem e esterilização (SOLAB/SL-100) a  $105 \pm 2$  °C até peso constante (Figura 11).

Figura 11 - Estufa de secagem e esterilização.



Fonte: Autor, 2022.

Após a secagem, a semente passou por um processo de moagem em duas etapas, primeiro foi usado um moinho de facas (SOLAB/SL-31), a segunda etapa um moinho de bolas (SOLAB/SL-30) para quebrar as sementes (Figura 12).

Figura 12 - Moinho de facas e moinho de bolas respectivamente.



Fonte: Autor, 2022.

Em seguida, a amostra foi peneirada em uma série de peneiras de malha mesh 8, 12, 16, 20, 30, 40 para uniformização da granulometria (Figura 13).

Figura 13 - Sementes de açaí após secagem e moagem.



Fonte: Autor, 2022.

### 3.1.3 Caracterização da semente de açaí

Para caracterização imediata da semente de açaí, foram realizadas as análises de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo conforme as normas adaptadas da ASTM (D3173-97, D5832-98, E1755-01) na amostra de malha mesh 8 (2,36 mm).

#### 3.1.3.1 Umidade (Umd)

Inicialmente, foram inseridos os cadinhos de porcelana em uma estufa para secagem e esterilização (TECNAL - TE-393/80L) a  $105 \pm 2$  °C por 24 h, posteriormente foram colocados em um dessecador por 30 min para serem resfriados. Em seguida, foi pesado 2 g e adicionados no cadinho e colocados em estufa por 105°C por 24 h, após isso, foram colocados no dessecador por 30 min. O valor foi estabelecido de acordo com a Equação 1:

$$Umd (\%) = \left( \frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$P_i$  = peso inicial, em gramas;

$P_f$  = peso final, em gramas.

#### 3.1.3.2 Teor de materiais voláteis (TV)

Foram adicionados um cadinho em forno mufla a 950 °C por 30 min e resfriados em um dessecador. Em seguida, foram adicionados a esse cadinho seco e tarado, 1 g da amostra e inseridos na mufla a 950 °C por 7 min. Posteriormente, foram retirados os cadinhos da mufla e resfriado até a temperatura ambiente em um dessecador. O valor foi estabelecido de acordo com as Equações 2 e 3:

$$PP (\%) = \left( \frac{M_{CA} - M_{CAD}}{M_{CA} - M_C} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que:

PP = perda de peso, em %.

$M_C$  = massa do cadinho, em gramas;

$M_{CA}$  = massa do cadinho e amostra, em gramas;

$M_{CAD}$  = massa do cadinho e amostra desvolatilizada, em gramas.

$$TV (\%) = PP - Umd \quad (3)$$

Em que:

TV = teor de material volátil da amostra, em %,

PP = perda de peso, em %;

Umd = umidade, em %.

### 3.1.3.3 Teor de cinzas (CZ)

Foram inseridos cadinhos de porcelana em uma estufa para secagem e esterilização (TECNAL - TE-393/80L) a  $105 \pm 2$  °C por 3 h. Em seguida, foram colocados em um dessecador até atingir temperatura ambiente. Foi pesado 2 g e adicionados no cadinho e colocados na mufla por 5 h a 600 °C. O cadinho com amostra foi levado ao dessecador por 30 min. O valor foi estabelecido de acordo com a Equação 4:

$$CZ (\%) = \left( \frac{M_{CC} - M_C}{M_{BS}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Em que:

Cz = teor de cinzas, em %;

$M_{CC}$  = massa do cadinho + cinzas, em gramas;

$M_C$  = massa do cadinho de porcelana tarado, em gramas;

$M_{BS}$  = massa de base seca (massa inicial), em gramas.

### 3.1.3.4 Carbono fixo (CF)

Essa análise foi realizada a partir dos teores de cinzas e materiais voláteis da amostra através da Equação 5:

$$CF (\%) = 100 - (Cz + MV) \quad (5)$$

Em que:

CF = carbono fixo, em %;

Cz = teor de cinzas na base seca, em %;

MV = teor de matérias voláteis na base seca, em %.

### 3.2 PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA BIOMASSA

Para análise de cada uma das amostras, foram adicionadas 20 g das sementes de açaí in natura (IN) uniformizada em granulometria de malha mesh 8 e 40 mL de ácido sulfúrico nas concentrações de 1 e 3 M. Cada amostra foi disposta dentro de béquer de 600 mL e colocadas no agitador mecânico (IKA/RW 20 Digital) em velocidade de rotação de 400 rpm por 30 min. A proporção (m/v) de sementes em solução utilizada foi de (1:2), respectivamente, ou seja, o volume da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é o dobro da massa de sementes de açaí.

Após o pré-tratamento, para separar a fração sólida da fração líquida, a mistura foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada (Figura 14). A fração sólida foi submetida ao processo de secagem em estufa (TECNAL - TE-393/80L) em 105 ± 2 °C por 24 h para retirada de toda a umidade e realização de sua caracterização.

Figura 14 - Pré-tratamento ácido nas concentrações de 1 e 3M.



Fonte: Autor, 2022.

### 3.2.1 Caracterização das sementes de açaí

Para caracterização das sementes após o processo de pré-tratamento ácido, foram realizadas as análises de: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análises Termogravimétricas (TGA) e Poder Calorífico Superior (PCS). Essas análises foram realizadas para verificar a modificação físico-química e estrutural da semente de açaí após o pré-tratamento com ácido sulfúrico.

#### 3.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR foi realizado em um espectroscópio modelo IRPrestige-21, da marca Shimadzu (Figura 15), para identificar e avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras.

Os espectros foram obtidos utilizando a biomassa em pó, misturadas ao KBr e comprimidas em pastilhas. As condições utilizadas no ensaio foram medidas por transmitância e aplicadas a uma faixa de varredura a partir de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 16 acumulações.

Figura 15 - Espectro de FTIR.



Fonte: Autor, 2022.

#### 3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise das sementes foi conduzida no equipamento de DSC da Shimadzu modelo DSC-60 (Figura 16), com a finalidade de verificar a propriedade do fluxo de

calor da biomassa em função da mudança de temperatura. Nesses dados, a curva DSC indica a via de reação da biomassa.

Foi inserido aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho no equipamento. O procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) a 50 mL/min, na faixa da temperatura ambiente com elevação até 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 16 - Equipamento de DSC.



Fonte: Autor, 2022.

### 3.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise das sementes foi conduzida no equipamento Discovery-SDT-650, da marca TA Instruments (Figura 17), para determinar a perda de massa com relação a variação de temperatura do processo.

Foi inserido aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e introduzido no forno do equipamento. A análise térmica foi realizada sob atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_2$ ) a um fluxo de 100 mL/min, na faixa da temperatura ambiente com elevação até 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 17 - Equipamento de TGA/DSC.



Fonte: Autor, 2022.

#### 3.2.1.4 Análise de Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior da biomassa foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA C200, da marca IKA Works (Figura 18), com a finalidade de determinar a quantidade de energia liberada durante uma reação de combustão. Foi realizada conforme metodologia descrita em ASTM D5865-10a.

Para o experimento analisado, foram inseridos aproximadamente 0,200 g de amostra utilizando 30 bar de oxigênio ( $O_2$ ), sendo duas repetições de cada material.

Figura 18 - Bomba calorimétrica.

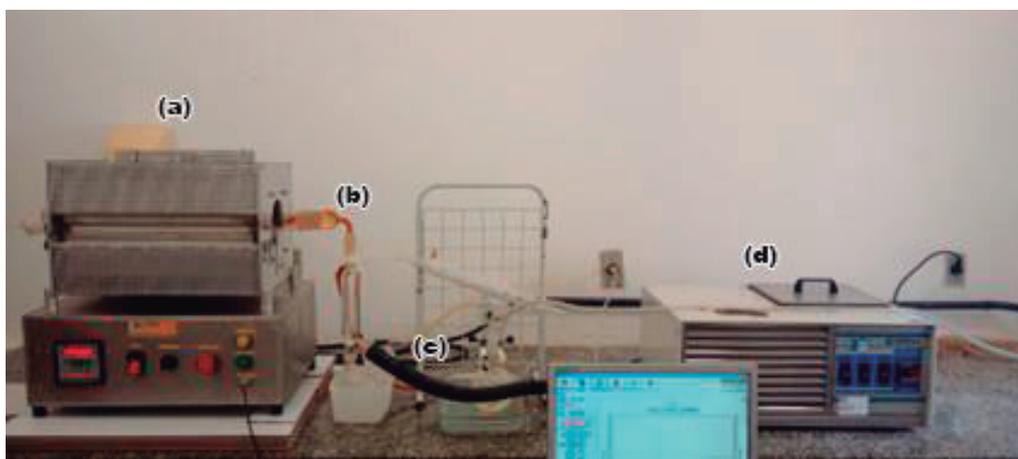


Fonte: Autor, 2022.

### 3.3 PIRÓLISE DA BIOMASSA

Os experimentos de pirólise executados em escala laboratorial foram constituídos por um forno pirolítico horizontal (FT-1200 da FORTELAB), um reator de vidro conectado a um condensador, com dois recipientes coletores, conectados a um sistema de resfriamento constituído por um banho termostatzado (TE-184 da TECNAL), sendo a água o fluido refrigerante (Figura 19). Com a finalidade de analisar a atuação das temperaturas do processo em relação ao rendimento dos produtos e características.

Figura 19 - Sistema aplicado na pirólise: (a) forno pirolítico horizontal, (b) reator de vidro conectado ao condensador, (c) recipientes coletores, (d) banho termostatzado.



Fonte: Autor, 2022.

As amostras utilizadas para os experimentos foram as biomassas IN e PT-3M de malha mesh 8. Nas quais, cada amostra, foram colocadas em duas barquinhas de porcelana, com aproximadamente 3 g cada, e inseridas no reator de vidro. O gás inerte usado no procedimento foi nitrogênio com vazão de 5 L/min (pureza 99.999) e a taxa de aquecimento empregada foi de 20 °C/min. As temperaturas adotadas para a pirólise foram de 450 °C e 500 °C, a 1,0 atm, no tempo de 5 min. Diante dos parâmetros estabelecidos (Tabela 5), iniciou-se o processo de pirólise de acordo com o monitoramento e controle dos dados operacionais. Os produtos condensados foram recolhidos em um balão volumétrico de 500 mL. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás de arraste foram conduzidos por uma mangueira de silicone, acoplada no balão de coleta.

Tabela 5 - Parâmetros dos experimentos de pirólise.

Experimentos	Biomassa	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Tx <sub>a</sub> (°C/min)	T <sub>a</sub> (min)	Tx <sub>f</sub> (L/mi m)	T <sub>p</sub> (min)
1	IN	27	450	20	21	5	5
2	IN	27	500	20	23,6	5	5
3	PT-3M	31	450	20	19,8	5	5
4	PT-3M	26	500	20	21,2	5	5

T<sub>i</sub> = Temperatura inicial processo; T<sub>f</sub> = Temperatura final (patamar); Tx<sub>a</sub> = Taxa de aquecimento; T<sub>a</sub> = Tempo de aquecimento do processo até temperatura final; Tx<sub>f</sub> = taxa de fluxo; T<sub>p</sub> = Tempo de patamar.  
Fonte: autor, 2023.

A partir das Equações 6, 7 e 8, foram calculados os rendimentos dos produtos líquidos, sólidos e gasosos de cada experimento de pirólise utilizando o balanço de massa de reagentes e produtos.

$$R_L(\%) = \frac{m_{bo}}{m_{mp}} \times 100 \quad (6)$$

$$R_S(\%) = \frac{m_{bc}}{m_{mp}} \times 100 \quad (7)$$

$$R_G(\%) = 100 - R_L - R_S \quad (8)$$

Em que:

R<sub>L</sub> = rendimento líquido (%);

R<sub>S</sub> = rendimento sólido (%);

R<sub>G</sub> = rendimento gasoso (%);

m<sub>bo</sub> = massa do bio-óleo (g);

m<sub>bc</sub> = massa do biocarvão (g);

m<sub>mp</sub> = massa da matéria-prima (g);

Para avaliar os produtos dos experimentos de pirólise da biomassa da semente de açaí in natura e pré-tratada, foram realizadas as análises de: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análises Termogravimétricas (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Poder Calorífico Superior (PCS).

### 3.3.1 Caracterização do bio-óleo

#### 3.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR da amostra líquida foram obtidas no mesmo equipamento conforme descrito no item 3.2.1.1, usando o modo de análise de reflexão total atenuada (ATR), de modo % transmitância, infravermelho médio 600 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 acumulações. Portanto, investigou-se a influência dos grupos funcionais produzidos por meio da pirólise das sementes de açaí com pré-tratamento ácido e in natura.

#### 3.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Os estudos termogravimétricos realizados foram obtidos no mesmo equipamento conforme descrito no item 3.2.1.3. As análises para os bio-óleos foram realizadas sob dois tipos de gases, o gás inerte utilizando o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e o gás oxidante utilizando o ar sintético.

Para condições com  $\text{N}_2$ , foi inserido aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e aquecido de temperatura ambiente a 850 °C na taxa de aquecimento de 20 °C/min. O nitrogênio foi usado como um gás inerte com uma vazão de 100 mL/min. Dessa forma, investigou-se a variação da perda de massa em função da variação da temperatura por meio da pirólise das sementes de açaí com pré-tratamento ácido e in natura.

Para condições de AR, foi inserido aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e aquecido de temperatura ambiente a 400 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min. O ar sintético foi usado como um gás oxidante com uma vazão de 100 mL/min. Dessa forma, investigou-se a presença de combustão da amostra.

#### 3.3.1.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas no mesmo equipamento e condições conforme descritas no item 3.3.1.2, com o gás oxidante utilizando o ar sintético (AR).

### **3.3.2 Caracterização do biocarvão**

#### **3.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de FTIR para os biocarvões produzidos, foram realizadas conforme descrito no item 3.2.1.1.

#### **3.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)**

Os estudos termogravimétricos realizados foram obtidos no mesmo equipamento conforme descrito no item 3.2.1.3. As análises realizadas para os biocarvões foram realizadas sob dois tipos de gases, o gás inerte utilizando o nitrogênio (N<sub>2</sub>) e o gás oxidante utilizando o ar sintético (AR).

Para condições com N<sub>2</sub>, foi inserido aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e aquecido de temperatura ambiente a 900 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min. O gás inerte utilizado foi nitrogênio a uma vazão de 100 mL/min.

Para condições de AR, foi inserido aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina e aquecido de temperatura ambiente a 900 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min. O gás oxidante utilizado foi ar sintético a uma vazão de 100 mL/min.

#### **3.3.2.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas no mesmo equipamento e condições conforme descritas no item 3.3.2.2, com o gás oxidante utilizando o ar sintético (AR).

#### **3.3.2.4 Análise de Poder Calorífico Superior (PCS)**

As análises de PCS realizadas para os biocarvões produzidos, estão descritas conforme item 3.2.1.4.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DE AÇAÍ

A caracterização da biomassa e a avaliação de potencial energético é importante para o entendimento dos produtos da pirólise. É apresentado na Tabela 6 a caracterização da biomassa em condições de análises imediatas.

Tabela 6 - Análises imediatas aproximadas da biomassa (sementes de açaí) in natura.

Análise imediata	Biomassa in natura
Umidade (%)	11,23
Teor de materiais voláteis (%)	78,06
Teor de cinzas (%)	1,17
Carbono fixo (%)	20,77

Fonte: Autor, 2022.

Os resultados da análise imediata da biomassa estudada, foram semelhantes ao estudo da semente de açaí expressadas por Santos et al. (2020) e Maciel-Silva et al. (2019).

O teor de umidade, pode variar em função das condições de armazenamento. É desejável que o teor de umidade seja inferior a 20% pois é um dos fatores que influenciam diretamente no poder calorífico. Mesmo assim ainda é indicado reduzir esse teor de umidade para menos de 10% para aumentar o valor do poder calorífico na combustão (HOSSAIN et al., 2017).

O carbono fixo apresentou um valor baixo, que representa um combustível com baixa resistência térmica, isto é, a combustão acontecerá de forma mais rápida.

Em conformidade com estudo de Özyuğuran; Yaman (2017) que demostram o teor de cinzas das biomassas lignocelulósicas estão compreendidas entre 0,15% a 15,36%, isso vem corroborar que o valor obtido da semente de açaí está atendendo aos níveis esperados.

As análises das sementes de açaí foram similares a outras biomassas lignocelulósicas, tais como casca de coco de Rout et al. (2016), fibra do coco de Prado et al. (2014), resíduo de mamona de Kaur et al. (2018) e casca de arroz de Volli; Gollakota; Shu (2021).

Assim, estudos evidenciam que as características físico-químicas são relevantes para a conversão desse tipo de biomassa em combustível sustentável de aviação.

## 4.2 PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

### 4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

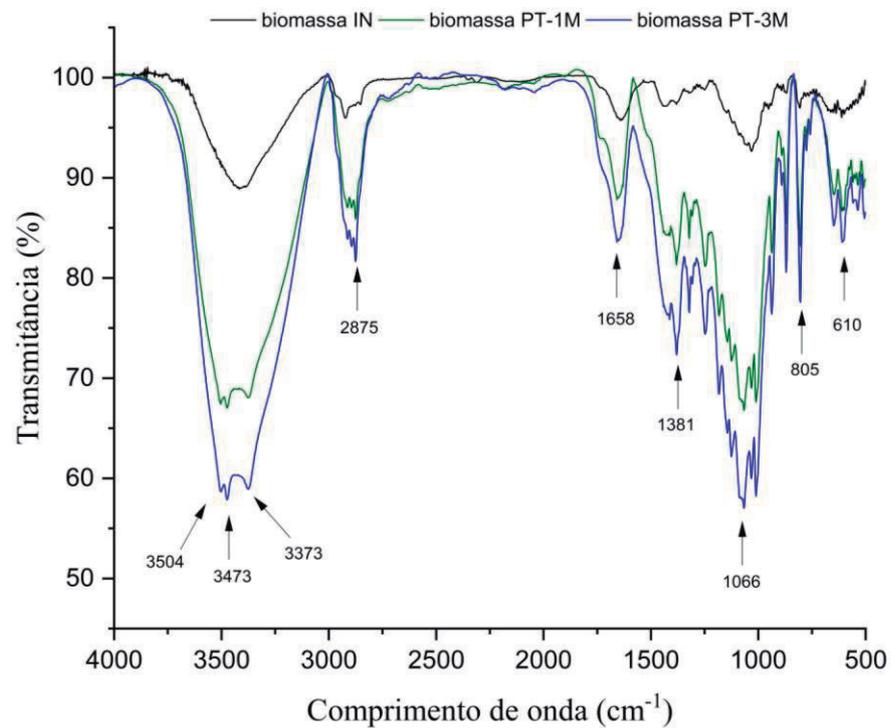
A espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier foi utilizada para determinar a frequência vibracionais e as mudanças dos grupos funcionais após o pré-tratamento.

Os resultados mostram que o pré-tratamento resultou na dissolução de partes amorfas da fibra. Na Figura 20, pode-se observar alterações no espectro da biomassa com pré-tratamento ácido na concentração 3M (PT-3M) quando comparamos com a biomassa in natura (IN) e na concentração de 1M (PT-1M). Ocorreram alterações estruturais na vibração do alongamento do grupo funcional O - H na banda  $3504\text{ cm}^{-1}$  (ROUT et al., 2016). A banda da região  $3473\text{ cm}^{-1}$  foi associada a vibração de alongamento em grupos hidroxila do grupo O - H (SHEN et al., 2015). A banda  $3373\text{ cm}^{-1}$  foi observado à presença de uma ampla banda de absorção em razão da presença de vibração de alongamento de ligação de hidrogênio (SAIR et al., 2019).

O pico em  $2875\text{ cm}^{-1}$  equivale à vibração do alongamento da ligação C - H da celulose e lignina (OSMAN et al., 2017). A banda  $1658\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao grupo carbonila conjugado com anel aromático presente na lignina (MARTINS et al., 2021). Características da ligação O - CH<sub>3</sub> é encontrada na banda  $1381\text{ cm}^{-1}$ , enquanto na banda  $1066\text{ cm}^{-1}$  é atribuído para deformação de C - O em álcoois primários ou éteres alifáticos (OUSHABI et al., 2017; SHEN et al., 2015). As vibrações do alongamento C - O - C (ligação glicosídica) e a vibração de deformação da ligação C - OH são referentes as bandas  $805\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (MARTINS et al., 2021).

Com os tratamentos ácidos, ocorreu a diminuição do número de grupos hidroxila (OH) removendo parte da hemicelulose e lignina da superfície da semente, relacionadas ao efeito direto do pré-tratamento pela solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Figura 20 - Espectros de FTIR das biomassas.



Fonte: Autor, 2022.

Na Tabela 7 estão identificados os principais grupos funcionais e respectivas regiões de absorção.

Tabela 7 - Grupos funcionais presentes no espectro de biomassa PT-3M.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de atribuição
3504, 3473 e 3373	O - H
2875	C - H
1658	grupo carbonila conjugado com anel aromático
1381	O - CH <sub>3</sub>
1066	C - O
805	C - O - C
610	C - OH

Fonte: Autor, 2021.

A semente de açaí é um material lignocelulósico com bandas características que podem influenciar diretamente na presença da matriz de novas ligações covalentes ou de hidrogênio, assim como, na interação entre elas (MARTINS et al., 2021).

#### **4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A partir da curva de DSC (Figura 21) foi possível conhecer o perfil do processo de entalpia das reações das biomassas pré-tratadas PT-1M e PT-3M.

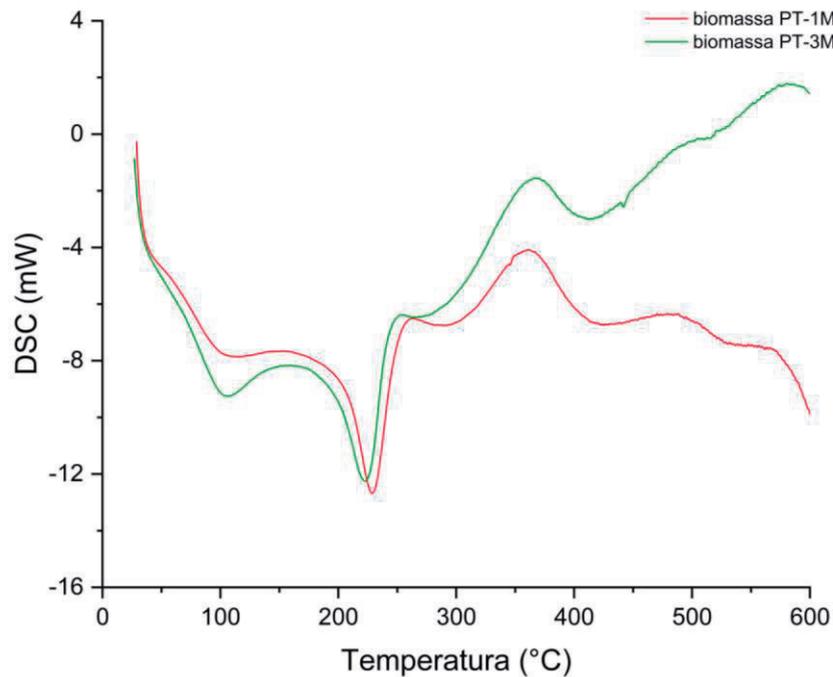
Observa-se inicialmente na biomassa PT-1M dois picos endotérmicos, o primeiro  $\leq 108$  °C e o segundo entre 108 °C até 230 °C. Um ponto exotérmico aparece entre as temperaturas de 285 °C até 434 °C e pico de 363 °C indicando a decomposição térmica da amostra.

Para biomassa PT-3M observa-se uma curva com reação endotérmica de temperatura  $\leq 105$  °C, esse pico provavelmente atribui-se à remoção de umidade na biomassa. Nota-se uma região com picos de reações endotérmicas ocorrendo com temperaturas de 155 °C até 275 °C, com pico em 222 °C. Após a temperatura de 275 °C, iniciou-se um evento exotérmico relacionado a degradação da celulose e da lignina. Essa degradação na lignina, até altas temperaturas, pode ser atribuída a sua estrutura complexa, estando de acordo com os dados da literatura. Essa biomassa está mais favorável à combustão.

Segundo a literatura, a degradação térmica da hemicelulose e da lignina é altamente exotérmica e gera maior quantidade de resíduo sólido, enquanto a degradação da celulose é endotérmica (VOLLI; GOLLAKOTA; SHU, 2021).

Devido aos resultados apresentados acima, a biomassa PT-3M apresentou o desempenho aceitável para análise de DSC corroborando com os resultados apresentados na análise de FTIR.

Figura 21 - Curva DSC para amostra das biomassas pré-tratadas PT 1M e PT-3M.



Fonte: Autor, 2022.

#### 4.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

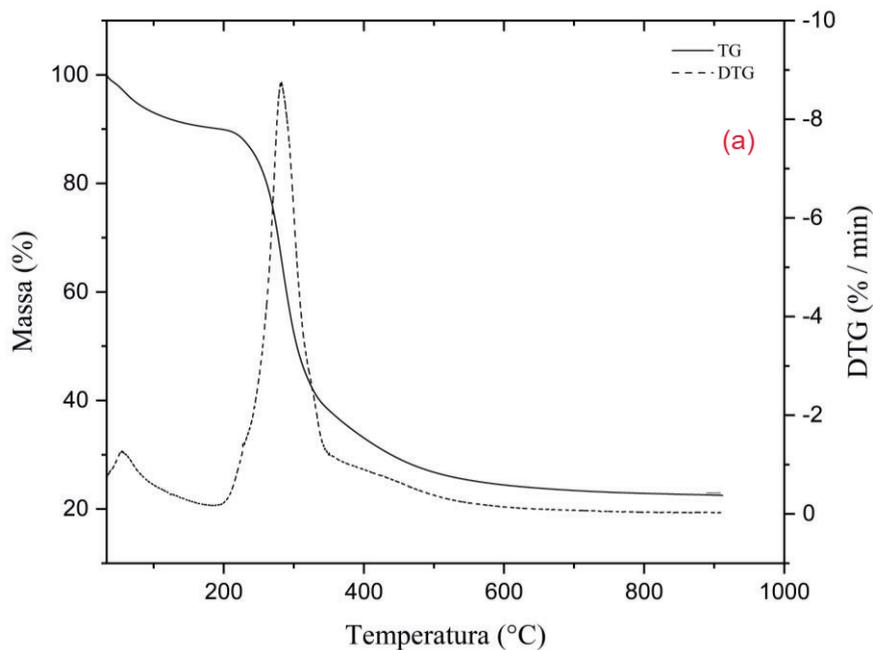
As curvas TG e DTG correspondentes em função da temperatura são mostradas na Figura 22. Na TG da biomassa pré-tratada, as perdas de massas foram compostas por quatro principais eventos. Como se pode verificar no primeiro evento, até a temperatura de 150 °C não houve perda de massa relevante. De acordo com Nagata et al. (2020), até essa temperatura, uma pequena variação de massa que pode ser identificada podendo estar associada à remoção de umidade. O segundo evento a perda de massa ocorre entre 180 °C e 250 °C referente a degradação da hemicelulose e início da celulose. O terceiro evento observado é referente a perda de massa entre 250 °C e 380 °C atribuída principalmente a celulose e uma parte de lignina. A perda de massa nos eventos dois e três estão relacionados à eliminação de compostos voláteis que resultam da decomposição da hemicelulose e celulose (BENTES et al., 2021). O quarto evento ocorre em temperaturas acima de 350 °C, sendo que esta perda ocorre de forma lenta, estando associada a lignina e ao final do processo que sucede a formação de cinzas e carvão. Entretanto, ocorreu uma redução de massa, o que pode estar relacionado à degradação térmica dos

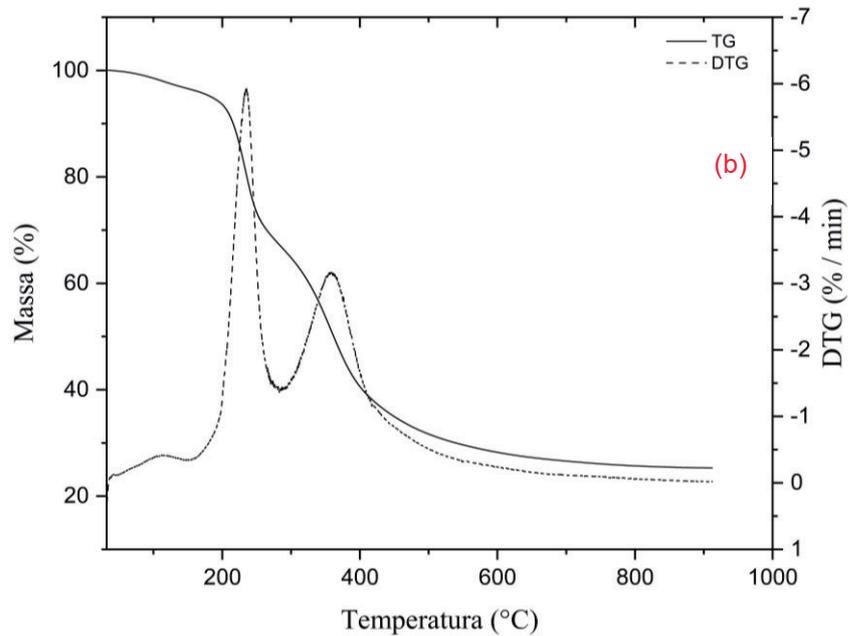
componentes e à liberação de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera inerte. Isso provavelmente, evidencia que a secagem pode ser realizada até uma temperatura de 180 °C sem que a degradação da biomassa aconteça.

As curvas DTG representam a intensidade da decomposição em função da temperatura. O resultado da DTG da biomassa PT-3M revela com nitidez uma etapa do processo de decomposição térmica, uma amplitude significativa que identifica uma maior perda de massa na faixa de temperatura compreendido entre 200 °C e 270 °C, apresentando o pico máximo de temperatura de degradação térmica de ~235 °C, certamente, nessa temperatura ocorre a maior variação de perda em massa das sementes de açaí pré-tratadas. Uma outra etapa secundária de decomposição térmica com menor intensidade de perda de massa, seria na amplitude de temperatura compreendido entre 318 °C e 398 °C, com pico de temperatura ~360 °C.

Com base nas análises DTG da biomassa IN e da biomassa PT-3M nota-se uma variação considerável no parâmetro referente a temperatura. Houve uma diminuição na temperatura de maior perda de massa, identificada na curva de 284 °C (Figura 22a) para 236 °C (Figura 22b).

Figura 22 - (a) Curvas termogravimétricas da biomassa in natura e (b) curvas termogravimétricas da biomassa com pré-tratamento (PT-3M).





Fonte: Autor, 2022.

Os dados relacionados com as perdas de massas são apresentados na Tabela 8 e foram obtidos com o auxílio das curvas DTG.

Tabela 8 - Percentuais para cada evento da curva TG da biomassa PT-3M.

Eventos	Constituintes	Faixa de decomposição (°C)	Perda de massa (%)
I	Umidade	33 ~ 150	3,746
II	Hemicelulose	180 ~ 250	29,895
III	Celulose	250 ~ 380	28,293
IV	Lignina + cinzas + carbono fixo	350 ~ 910	38,067 *

\* Lignina = 12,772 %

\* Cinzas + carbono fixo = 25,295 %

Fonte: Autor, 2022.

#### 4.2.4 Análise de Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior realizado na bomba calorimétrica das biomassas IN e PT-3M da semente de açaí são 16,28 MJ/kg e 18,60 MJ/kg, respectivamente. Diante disso, podemos destacar que o pré-tratamento na biomassa aumentou a quantidade

de energia presente na biomassa. Na Tabela 9, é possível verificar resultados próximos, menores e maiores de outras biomassas lignocelulósicas encontradas na literatura.

Quanto ao poder calorífico superior é considerável medir de qualquer tipo de biomassa, enquanto estuda seu potencial bioenergético, porque representa a quantidade de energia que é capaz de ser liberada de uma biomassa quando exposta à combustão (AHMAD et al., 2017).

Tabela 9 - Poder Calorífico Superior de diferentes biomassas.

<b>Biomassa</b>	<b>Poder calorífico superior (MJ/kg)</b>	<b>Referência</b>
Folhas de cana-de-açúcar	18,08	Kumar et al. (2019)
Resíduo de soja	18,77	Motghare et al. (2016)
Resíduo de mamona	14,43	Kaur et al. (2018)
Palha de trigo	17,62	Motghare et al. (2016)
Resíduo de algodão	16,65	Motghare et al. (2016)
Casca de coco	20,15	Rout et al. (2016)
Resíduo de canola	21,53	Tahir et al. (2019)

Fonte: Autor, 2022.

Segundo a literatura, os pré-tratamentos ácidos modifica a composição da biomassa e afeta a disposição dos produtos da pirólise, aumentando o rendimento do bio-óleo e diminuindo o biocarvão. Dessa forma, o pré-tratamento foi realizado com interesse de melhorar a eficiência dos processos de pirólise realizado neste estudo.

De acordo com Selvakumar et al. (2022), o pré-tratamento da biomassa influencia mudanças estruturais como remoção de hemicelulose e lignina e aumenta o acesso da área de superfície interna e modificação da cristalinidade da celulose ampliando sua recuperação. Além disso, o ácido sulfúrico demonstrou que pode remover a maior parte da hemicelulose no pré-tratamento com biomassa lignocelulósica (RODIONOVA et al., 2022). Sendo dos métodos de pré-tratamento, o pré-tratamento ácido é um método que apresenta uma boa atuação para remover as espécies inorgânicas da biomassa e, conseqüentemente, ter a chance de aumentar a qualidade e o produção do bio-óleo para produção de SAF (LIU et al., 2022).

Os resultados realizados previamente indicaram que o pré-tratamento com ácido sulfúrico na concentração de 3M (PT-3M) apresentou o melhor desempenho, levando em conta os resultados apresentados nas análises de FTIR e DSC, sendo essa amostra de pré-tratamento selecionada para os testes de pirólise.

#### 4.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A qualidade e quantidade dos produtos de pirólise são influenciadas pelas propriedades e composições da biomassa, dos tipos de reatores e das condições de pirólise (SAKULKIT et al., 2020).

No processo de pirólise, são indicadas a utilização de biomassas com baixo teor de umidade (< 30%), pois, o excesso de umidade na amostra dificulta o início da queima da biomassa e ocorre perda de energia através do processo de evaporação da água, podendo gerar acumulados de partículas que dificultam a limpeza dos reatores (COLPANI et al., 2022). Observa-se, que o teor de umidade da biomassa de açai utilizada neste estudo, apresentou valores abaixo do indicado, tornando o processo viável.

O bio-óleo obtido através do processo de pirólise é uma mistura complexa de carboidratos, aromáticos e compostos oxigenados, que são gerados a partir da fragmentação de celulose, hemicelulose e lignina. O biocarvão é outro produto obtido da pirólise e possui um alto teor de carbono (CAI et al., 2019).

Os rendimentos dos diferentes produtos de pirólise, desconsiderando as perdas, são mostrados na Tabela 10. Os resultados indicam que a temperatura de pirólise afetou os rendimentos desses produtos.

Tabela 10 - Rendimentos dos produtos de pirólise.

Rendimentos	Temperatura** de pirólise		Temperatura** de pirólise	
	IN		PT-3M	
	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
<b>Bio-óleo* (%)</b>	5,84	6,42	10,57	10,71
<b>Biocarvão (%)</b>	34,61	29,44	37,51	36,19
<b>Gases (%)</b>	59,55	64,14	51,92	53,10

\* Base com água.

\*\*Temperatura final do processo.

Fonte: Autor, 2023.

A pirólise das amostras de sementes de açaí com pré-tratamento de 3 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PT-3M) resultou em um aumento na fração do rendimento de bio-óleo\* de pirólise, de aproximadamente 81%, em peso, em temperatura de 450 °C e aproximadamente 67% em temperatura a 500 °C. O biocarvão teve um aumento de 7,95% e 23%, em peso, nas temperaturas de 450 °C e 500 °C, respectivamente. Os gases a temperatura de 450 °C foram reduzidos de 59,55%, em peso, para 51,02% e a temperatura de 500 °C de 64,14% para 53,10%. Logo, as diferenças nos rendimentos dos produtos de pirólise das amostras com pré-tratamento foram influenciadas em especial pelas condições empregadas para provável remoção da lignina.

O aumento dos rendimentos de bio-óleo após o pré-tratamento ácido em biomassas lignocelulosicas estão de acordo com os relatados por Das; Sarmah (2015) e Kumagai et al. (2015) para estudos similares, assim como os relatados na literatura.

Maiores rendimentos de bio-óleo podem ser em razão de ambas as amostras apresentarem maiores teores de celulose e hemicelulose, já que essas composições promovem um aumento nesse produto por serem altamente voláteis (ABNISA et al., 2013). Com relação a taxa de aquecimento, ela representa uma grande influência nos rendimentos dos produtos de pirólise, principalmente relacionadas a qualidade e quantidade do bio-óleo. Taxa de aquecimento baixas aumentam os rendimentos de biocarvão e gases e diminuem o rendimento de bio-óleo (ALJERADAT; ALJBOUR; JARRAH, 2022).

### **4.3.1 Caracterização do bio-óleo**

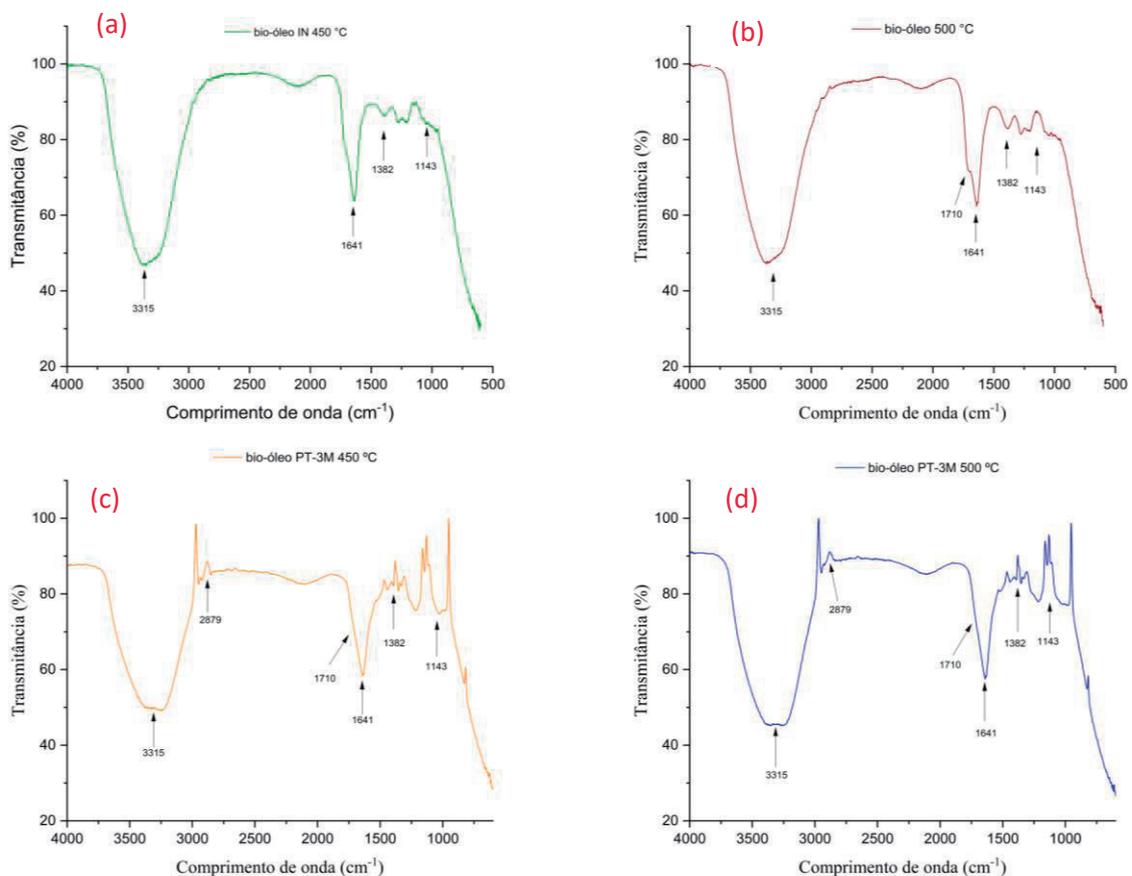
#### **4.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais orgânicos do bio-óleo. Os espectros de infravermelho das biomassas IN e PT-3M, obtidos nos processos de pirólise, apresentaram um padrão semelhante entre seus espectros de FTIR (Figura 23). Com base nessa análise foi possível identificar os principais grupos funcionais (Tabela 10).

A vibração do estiramento O-H no pico  $3315\text{ cm}^{-1}$  indica a provável presença de fenóis, álcoois ou água do produto líquido (ROUT et al., 2016). O pico  $2879\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos  $\text{CH}_2$  (MARTINS et al., 2021). Ocorreu uma forte vibração do alongamento do grupo  $\text{C}=\text{O}$  conferida ao pico  $1710\text{ cm}^{-1}$  onde indicam uma provável presença ácidos carboxílicos (CAI et al., 2019). No pico  $1641\text{ cm}^{-1}$  indicativa do grupo  $\text{C}=\text{C}$  a presença de alceno (ROUT et al., 2016). O pico  $1382\text{ cm}^{-1}$  ocorre da provável vibração de flexão de  $\text{C}-\text{H}$  (TAVARES et al., 2020). O pico  $1143\text{ cm}^{-1}$  indica presença de vibração de alongamento de  $\text{C}-\text{O}$  (CAI et al., 2019).

Com as análises de FTIR dos bio-óleos IN e PT-3M identifica-se a provável presença de ligações químicas específicas de hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) e compostos oxigenados (álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, aminas, éteres, cetonas).

Figura 23 - Espectros de infravermelho nas amostras de bio-óleos IN e PT-3M nas temperaturas de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Autor, 2023.

Tabela 11 - Análise de FTIR de produtos líquidos presentes nas amostras de bio-óleos IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de atribuição	Ocorrência de maior intensidade			
		Bio-óleo IN		Bio-óleo PT-3M	
		450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
3315	estiramento O-H	X			
2879	estiramento CH <sub>2</sub>	X			
1710	alongamento C=O		X		
1641	C=C				X
1382	vibração C-H		X		
1143	alongamento C-O				X

Fonte: Autor, 2023.

#### 4.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TG) em gás nitrogênio

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras e suas respectivas derivadas (DTG) são apresentadas na Figura 24 e seus percentuais de perda de massa no Apêndice D. As curvas TG e DTG exibem perfis semelhantes entre elas.

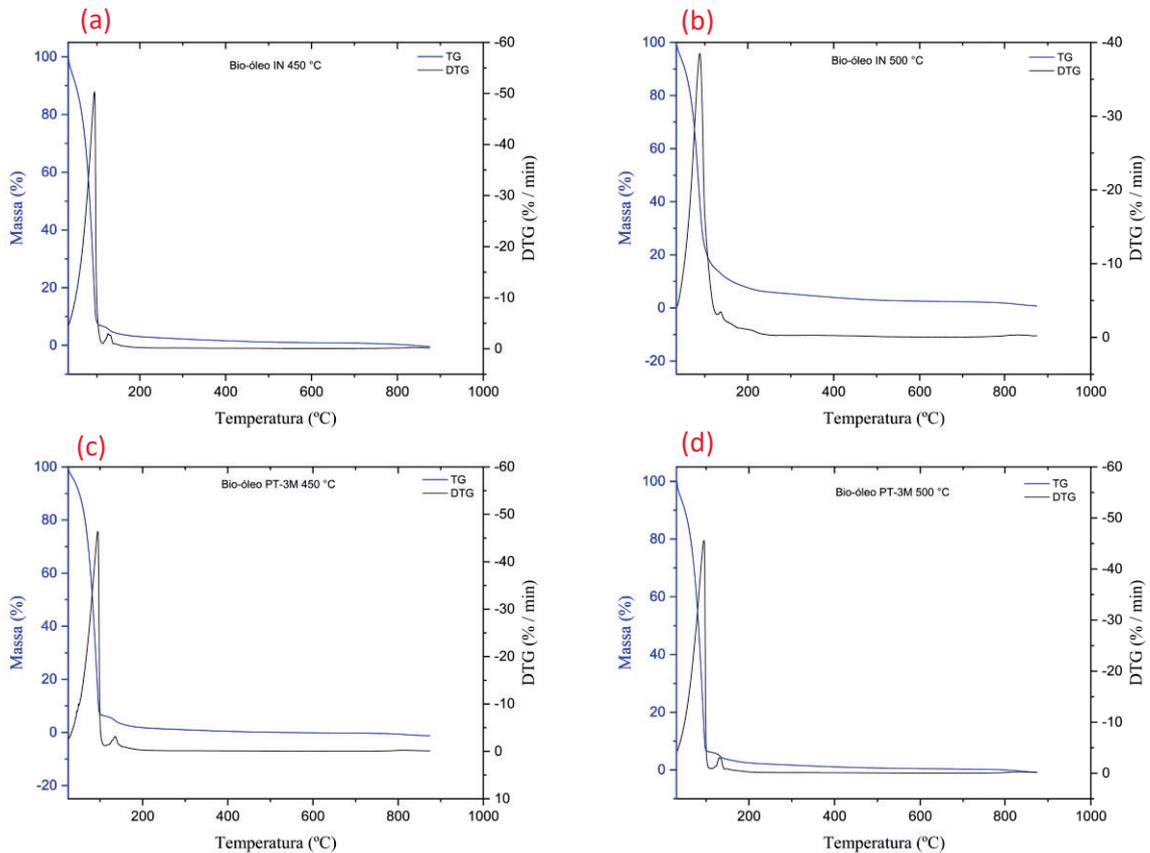
Na Figura 24(a), a primeira região de perda de massa, se iniciou na temperatura de 33 °C e se estendeu até 97 °C, e correspondem a evaporação de compostos voláteis leves e da água, com uma perda de massa de 90,3%. Uma pequena perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 97 °C a 150 °C correspondente a segunda região. E uma terceira região, ocorreu uma contínua e lenta perda de massa de aproximadamente 4% na faixa de temperatura de 150 °C a 838 °C.

Na Figura 24(b), ocorreu a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 34 °C até 97 °C, corresponde a evaporação da água e compostos voláteis. Outra perda de massa ocorreu entre 97 °C e 160 °C. E uma terceira região, na faixa de temperatura de 160 °C a 885 °C.

Na Figura 24(c), a primeira região se iniciou na temperatura ambiente e se estendeu até 96 °C. A segunda região de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 96 °C a 173 °C. E a terceira região, uma faixa de temperatura de 173 °C a 527 °C, onde a massa foi toda consumida.

Na Figura 24(d), a primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 34 °C até 97 °C, corresponde a evaporação da água e compostos voláteis. A segunda perda ocorreu entre 97 °C e 162 °C. E a terceira, na faixa de temperatura de 162 °C a 800 °C.

Figura 24 - Curvas TG e DTG dos bio-óleos em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autor, 2023.

É observado que todas as amostras apresentaram como evento principal a perda de massa referentes a umidade, indicando que o bio-óleo apresentou como característica a retenção de água e compostos voláteis. No estudo sobre bio-óleo de Das; Sarmah (2015) foi detectado aumento de teores de água em bio-óleo da biomassa pré-tratada com ácido sulfúrico relacionada a liberação de H<sub>2</sub>O das reações de separação de hemicelulose, celulose ou lignina.

As amostras que apresentaram as maiores perdas de massa foram os bio-óleos não tratados e pré-tratados mostrados nas Figuras 24(a) e (d), respectivamente, com valores acima de 90%. O bio-óleo resultante de pré-tratamento com ácido em maior temperatura de pirólise produziu a maior quantidade de água. É indicado um processo

de filtração para separação do bio-óleo da fase líquida antes da realização da análise térmica para melhor visualização das propriedades presentes no material.

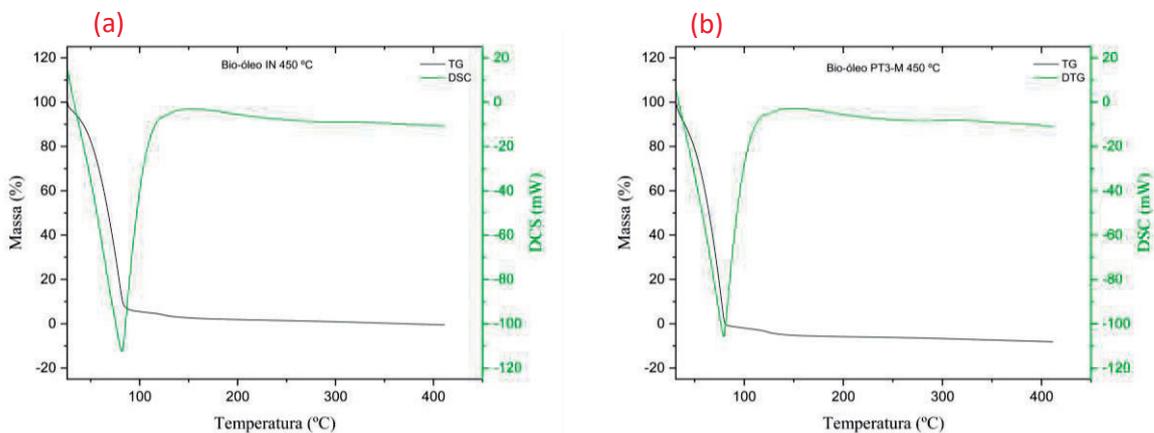
#### 4.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em gás de ar sintético

Para as análises TG/DSC escolhemos apenas os resultados do bio-óleo IN e PT-3M a 450 °C para refletir as propriedades de decomposição térmica da biomassa da semente do açaí, pois os mesmos apresentaram rendimentos equivalentes a temperatura de 500 °C, uma vez que para essa temperatura é possível a redução de energia gasta no processo de pirólise. A partir dos resultados da análise térmica (Figura 25), havia um estágio principal nas curvas TG em ambas as figuras e seus percentuais de perda de massa no Apêndice F.

Na Figura 25(a), a evaporação foi de 26 °C a 82 °C. Na DSC nessa faixa de temperatura contatou-se absorção de calor (endotérmico) e redução rápida de massa. Na faixa de temperatura de 145 °C a 371 °C a massa permaneceu linear até ser consumida por completa.

Na Figura 25(b), referente a etapa de pré-tratamento, a evaporação foi de 31 °C a 79 °C. Foi observado, como na figura anterior, a absorção de calor (endotérmico), coma perda rápida de massa. Na faixa de temperatura de 79 °C a 81 °C a massa permaneceu linear até ser consumida por completa.

Figura 25 – Curvas TG e DSC dos bio-óleos em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Autor, 2023.

O bio-óleo pode ser usado como combustível para caldeiras, combustível líquido para motores, e refinado para produtos bioquímicos de valor agregado, desde que seu teor de água esteja apropriado (SAKULKIT et al., 2020).

### 4.3.2 Caracterização do biocarvão

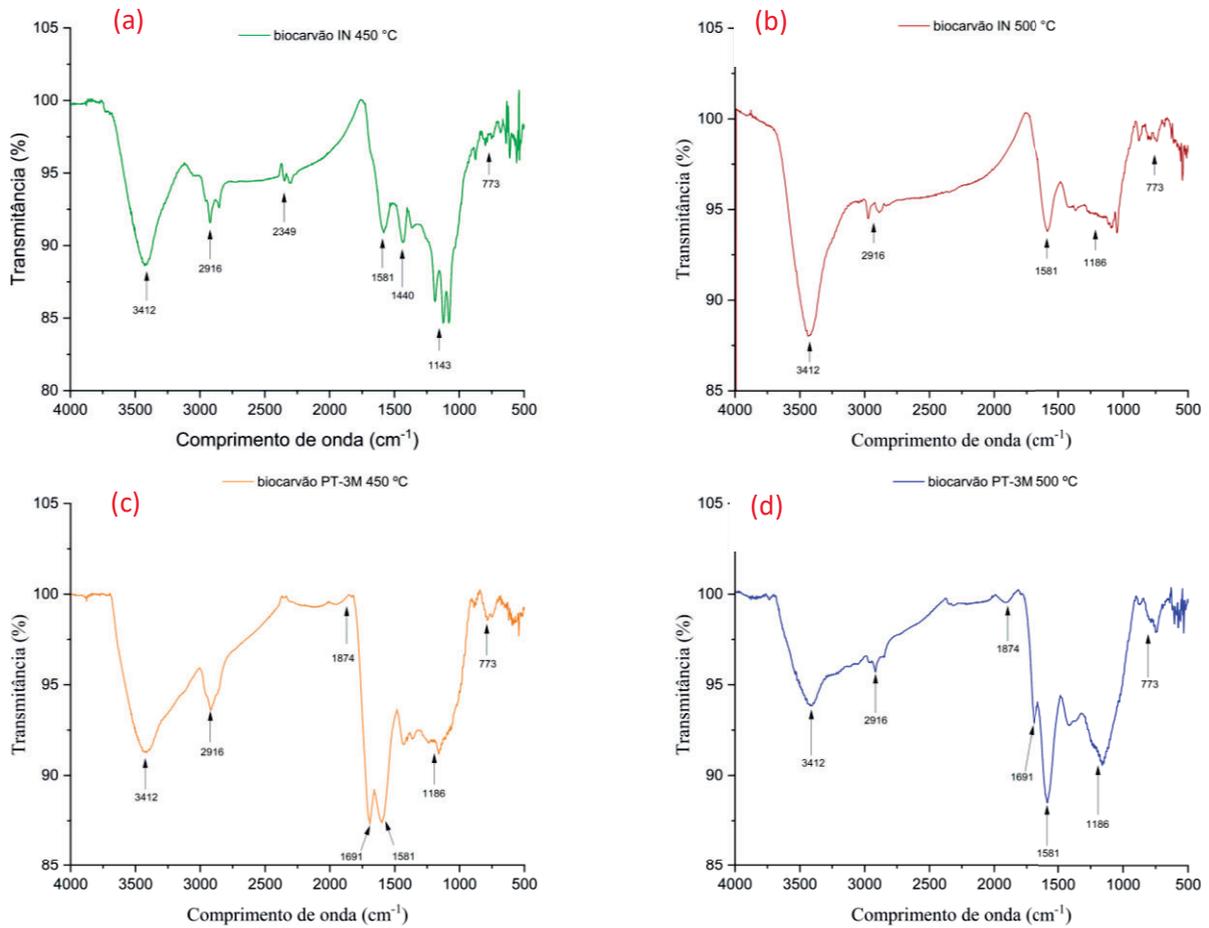
#### 4.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectroscopia FTIR do biocarvão obtido da pirólise da semente de açaí IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C é apresentado na Figura 26. E a Tabela 11 mostra os grupos funcionais identificados e a ocorrência de maior intensidade das bandas em de cada amostra do estudo.

Os espectros indicam que havia muitos componentes presentes nos resultados obtidos. Isso acontece porque provavelmente o biocarvão ainda tinha estruturas de oxigênio, carbono e hidrogênio, como relatados na literatura. Esses espectros também indicam uma certa semelhança entre eles, porém, as bandas de vibrações detectadas com maior evidência foram aos do biocarvões com pré-tratamentos.

Uma banda em 3412  $\text{cm}^{-1}$ , atribui-se à vibração de estiramento do grupo O-H, alguns espectros com maior intensidade (PESSÔA et al., 2019). A banda de absorção em 2916  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se às vibrações de estiramento dos grupos  $\text{CH}_2$  de cetona e uma banda 1874  $\text{cm}^{-1}$  referente ao alongamento fraco da ligação C–O (SINGH et al., 2022). A banda 2349  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado a ligação C-H simples (ALMEIDA et al., 2021). A banda 1691  $\text{cm}^{-1}$  apresentou estiramento C=O específico de grupos carboxílicos de lignina ou grupos de hemicelulose (TAVARES et al., 2020). A banda larga em 1581  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se à vibração de C=C do aromático devido a decomposição da lignina (ALMEIDA et al., 2021). As bandas 1186  $\text{cm}^{-1}$  e 1143  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao alongamento vibracional da ligação O-H de éteres, álcoois ou fenóis (QUEIROZ et al., 2020). A banda 773  $\text{cm}^{-1}$  é associada fracas vibrações de C-H em compostos aromáticos e heteroaromáticos (SAKULKIT et al., 2020). Em geral, todos os espectros apresentaram bandas de absorção semelhantes.

Figura 26 - Espectros de infravermelho nas amostras de biocarvões IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C.



Fonte: Autor, 2023.

Tabela 12 - Análise de FTIR dos biocarvões nas amostras de bio-óleos IN e PT-3M nas temperaturas de 450 °C e 500 °C.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de atribuição	Ocorrência de maior intensidade			
		Biocarvões IN		Biocarvões PT-3M	
		450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
3412	estiramento O-H		X		
2916	estiramento CH <sub>2</sub>			X	
2349	alongamento C-H	X			
1874	alongamento C=O				X
1691	estiramento C=O			X	
1581	vibração de C=C			X	

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de atribuição	Ocorrência de maior intensidade			
		Biocarvões IN		Biocarvões PT-3M	
		450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
1186	alongamento O-H				X
1149	alongamento O-H	X			
773	vibrações de C-H				X

Fonte: Autor, 2023.

#### 4.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG) em gás nitrogênio

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras e suas respectivas derivadas (DTG) são apresentadas na Figura 27 e seu percentual de perda de massa detalhada no Apêndice I.

Na Figura 27(a), mostrou uma perda de massa entre 32 °C e 108 °C a referente a perda de umidade. Outra perda é observada na faixa de temperatura de 108 °C a 453 °C atribuído a queda sobreposta de final da celulose e parte da lignina. A principal perda de massa é observada na faixa de temperatura 453 °C a 738 referente ao final da perda de lignina, com pico de 507 °C estimado pela DTG.

Na Figura 27(b), mostrou uma perda de massa entre 36 °C e 108 °C referente a umidade. Entre 108 °C e 505 °C ocorreu à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. A partir de 505 °C, uma faixa lenta e com pouca degradação da lignina. Pessoa et al. (2019), informa que a partir de 250 °C a perda de massa do biocarvão corresponde a degradação e volatilização dos componentes de materiais carbonáceos.

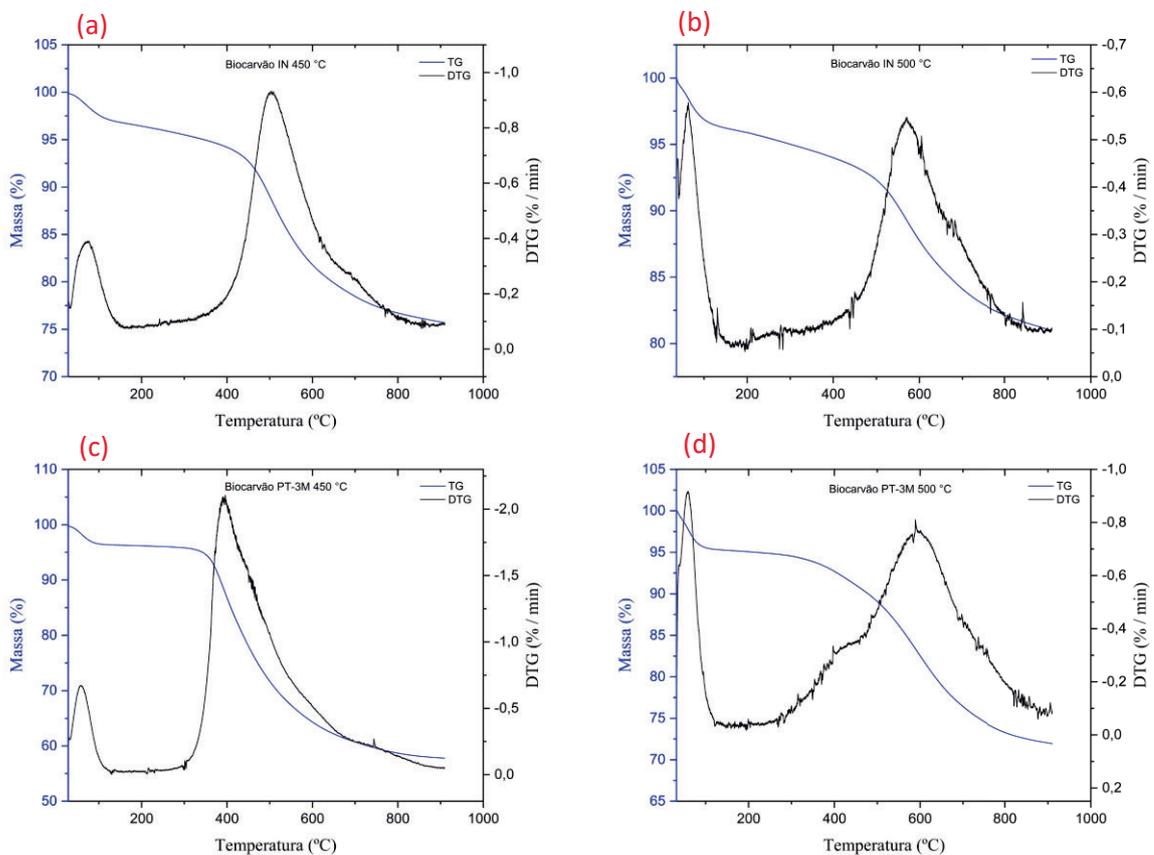
Na Figura 27(c), a perda de massa relacionada a umidade compreendeu a faixa de temperatura de 27 °C a 91 °C. Houve uma estabilidade até 319 °C, o segundo pico ocorreu na faixa de 319 °C a 641 °C referente à degradação térmica da celulose e lignina. O terceiro pico na faixa de temperatura após 641 °C, referente ao final da degradação da lignina. O pico principal da DTG foi de 398 °C.

Na Figura 27(d), a perda de massa relacionada a umidade foi e 32 °C a 89 °C. A perda de massa observada na faixa de temperatura de 89 °C a 495 °C atribuído a queda hemicelulose, celulose e lignina. A partir de 495 °C, decomposição de lignina com resíduos, onde a perda de massa foi de cerca de 17,3%.

A maior parte dos orgânicos voláteis foram decompostos pelo calor em vapores e gases condensáveis e não condensáveis, que constituem, em geral, a biomassa lignocelulósica (SAKULKIT et al., 2020)

A curva de TG demonstrou semelhança nas amostras com temperatura de pirólise a 500 °C. No pico principal da DTG houve diminuição, conforme representado na Figura 27 (a) e (c), referente ao provável pré-tratamento ácido em que a biomassa foi submetida.

Figura 27 - Curvas de TG e DTG dos biocarvões em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autor, 2023.

O biocarvão é um produto rico em carbono, que podem ser empregados para melhorar as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, como combustível sólido para geração de calor e energia, como também utilizado como sorvente para o manejo de contaminantes na água, podendo contribuir para a redução da emissão de GEEs (SATO et al., 2019).

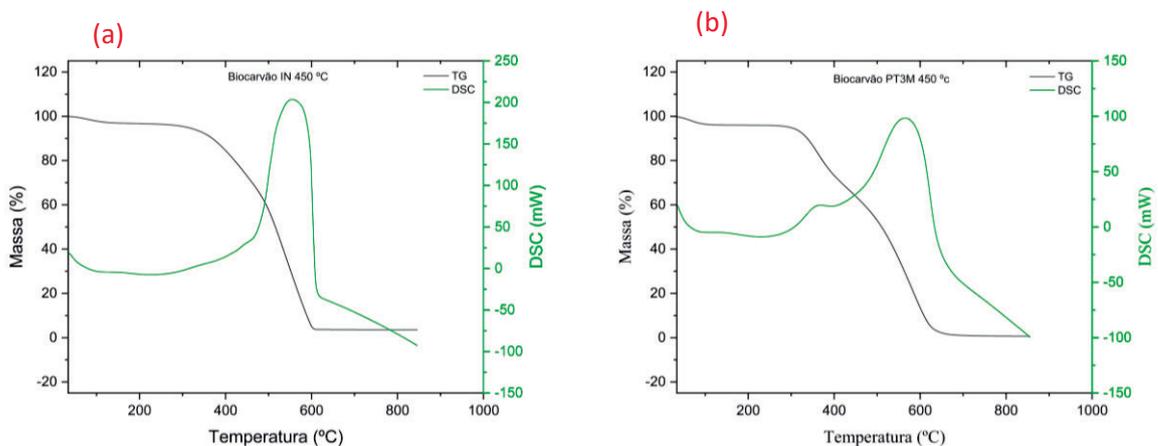
#### 4.3.2.3 Análise Térmica e Poder Calorífico Superior

Para as análises de TG/DSC e PCS escolhe-se apenas os resultados do biocarvão IN e PT-3M a 450 °C para refletir as propriedades de decomposição térmica da biomassa da semente do açaí. Observa-se que os resultados da análise térmica (Figura 28) aconteceu em três estágios nas curvas TG, seus percentuais de perda de massa no Apêndice K.

A Figura 28(a) a faixa de temperatura de 34 °C a 149 °C corresponde a perda de umidade da amostra. Houve um pequeno evento endotérmico de 149 °C a 309 °C. Na faixa de temperatura de 309 °C a 603 °C houve a maior perda de massa, referente a aproximadamente 90%. Nesse ponto é visto um estágio exotérmico com pico máximo na DSC de 560 °C, correspondente a combustão da amostra.

A Figura 28(b), etapa que evidencia o processo de pré-tratamento, a faixa de temperatura de 34 °C a 120 °C corresponde a perda de umidade da amostra. Houve um pequeno evento exotérmico de pico de ombro em faixa de temperatura de 120 °C a 399 °C, com pico de 358 °C. Na faixa de temperatura de 399 °C a 635 °C referente a aproximadamente 70%. Nesse ponto é visto um outro estágio exotérmico com pico máximo na DSC de 564 °C. Esses eventos exotérmicos estão relacionados à combustão da amostra.

Figura 28 – Curvas TG e DSC dos biocarvões em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Autor, 2023.

A análise do poder calorífico superior (PCS) da amostra de biocarvão IN na temperatura de pirólise a 450 °C foi de 31,29 MJ/kg enquanto para a amostra do

biocarvão PT-3M foi de 26,77 MJ/kg. Em outros estudos para biocarvões, foram encontrados resultado próximo de 28,7 MJ/kg (EGBOSIUBA, 2022) e menor de 16,4 MJ/kg (FLEIG et al., 2021). A literatura refere-se que valores de aquecimento mais elevados podem ser utilizados para fins energéticos (AHMAD et al., 2017; KUMAR et al., 2020).

## 5 – CONCLUSÃO

As análises imediatas das sementes de açaí estão dentro dos parâmetros interessantes para geração de calor encontrados na literatura.

O pré-tratamento melhorou o processo de pirólise para obtenção do bio-óleo, provavelmente pela remoção da lignina, obtendo-se um poder calorífico de 18,60 MJ/kg de energia liberada, um valor aceitável para biomassas utilizadas para combustão. Essas modificações na composição e estrutura da biomassa bruta, provocada pelo pré-tratamento ácido, têm impactos importantes nos produtos alcançados em um processo de pirólise.

Diante dos resultados obtidos no processo de pirólise e levando-se em consideração a influência das variáveis operacionais apresentadas, a utilização do pré-tratamento ácido das sementes de açaí para a conversão dos produtos em bio-óleo se mostrou viável, levando a um aumento do bio-óleo de aproximadamente 80%. O biocarvão mostrou-se como uma alternativa de combustível sólido para geração de calor e energia, visto que, os resultados do poder calorífico superior foram de aproximadamente 31 MJ/kg.

## **SUGESTÕES FUTURAS**

1 - Avaliar a composicional dos bio-óleos em Cromatografia Gasosa a gás acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) obtidos via pirólise das sementes de açaí in natura e com pré-tratamento.

2 - Avaliar o processo de desoxigenação catalítica dos bio-óleos produzidos para obtenção de hidrocarbonetos nas faixas de bioquerosene.

3 – Avaliar a pirólise catalítica comparando a seletividade de diferentes catalisadores.

## REFERÊNCIAS

AB RASID, N. S. et al. **Recent advances in green pre-treatment methods of lignocellulosic biomass for enhanced biofuel production**. *Journal of Cleaner Production* Elsevier Ltd, , 25 out. 2021.

ABNISA, F. et al. Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 1073–1082, 2013.

AHMAD, M. S. et al. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 708–713, 1 jan. 2017.

AHMED, S. F. et al. Pathways of lignocellulosic biomass deconstruction for biofuel and value-added products production. **Fuel**, v. 318, 15 jun. 2022.

ALE, S. et al. Environmental impacts of bioenergy crop production and benefits of multifunctional bioenergy systems. Em: **Bioenergy with Carbon Capture and Storage: Using Natural Resources for Sustainable Development**. [s.l.] Elsevier, p. 195–217, 2019.

ALJERADAT, R. A.; ALJBOUR, S. H.; JARRAH, N. A. Pyrolysis of date kernels using natural Jordanian Tripoli as a catalyst under different operational conditions. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, 1 dez. 2022.

ALMEIDA, A. DA S. V. et al. Caffeine removal using activated biochar from acai seed (*Euterpe oleracea* Mart): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 1 fev. 2021.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

ARAUJO, R. O. et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 821–830, 15 set. 2019.

ASHOKKUMAR, V. et al. **Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.

AZEVEDO, S. G. et al. Biomass-related sustainability: A review of the literature and interpretive structural modeling. **Energy**, v. 171, p. 1107–1125, 15 mar. 2019.

BEHERA, S. et al. **Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2014.

BENTES, V. L. I. et al. Composite of iron phosphate-supported carbon from the açai (Euterpe oleracea) as a solid catalyst for photo-Fenton reactions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 16, 1 dez. 2021.

BHATTARAI, S. et al. Simulation of the ozone pretreatment of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 78–87, 1 nov. 2015.

BORO, M. et al. Strategies involved in biofuel production from agro-based lignocellulose biomass. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102679, nov. 2022.

BRASIL. **RESOLUÇÃO Nº 778, DE 5 DE ABRIL DE 2019 - Imprensa Nacional**. Disponível em: <[https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/70491356/do1-2019-04-08-resolucao-n-778-de-5-de-abril-de-2019-70491250](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/70491356/do1-2019-04-08-resolucao-n-778-de-5-de-abril-de-2019-70491250)>. Acesso em: 27 jul. 2022.

BRASIL. **Resolução Nº 856, de 22 de outubro de 2021 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em:

<<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-856-2021-estabelece-as-especificacoes-do-querosene-de-aviacao-jet-a-e-jet-a-1-dos-querosenes-de-aviacao-alternativos-e-do-querosene-de-aviacao-c-jet-c-bem-como-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializam-esses-produtos-em-territorio-nacional>>. Acesso em: 3 jan. 2023.

BURATTO, R. T.; COCERO, M. J.; MARTÍN, Á. Characterization of industrial açai pulp residues and valorization by microwave-assisted extraction. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 160, 1 mar. 2021.

CAI, W. et al. Long term storage stability of bio-oil from rice husk fast pyrolysis. **Energy**, v. 186, 1 nov. 2019.

CHAI, N.; ZHOU, W. A novel hybrid MCDM approach for selecting sustainable alternative aviation fuels in supply chain management. **Fuel**, v. 327, p. 125180, nov. 2022.

CHAO, H. et al. Carbon offsetting and reduction scheme with sustainable aviation fuel options: Fleet-level carbon emissions impacts for U.S. airlines. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 75, p. 42–56, 1 out. 2019.

CHEN, X. et al. **Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield**. **Fuel Processing Technology** Elsevier B.V., , 15 dez. 2019.

CHIARAMONTI, D. **Sustainable aviation fuels: The challenge of decarbonization**. Energy Procedia. **Anais...** Elsevier Ltd, 2019.

COLPANI, D. et al. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, p. 100002, mar. 2022.

**CONAB.** Disponível em:  
 <<https://www.conab.gov.br/busca?searchword=a%C3%A7%C3%A1&searchphrase=all>>. Acesso em: 10 set. 2022.

DAS, O.; SARMAH, A. K. Value added liquid products from waste biomass pyrolysis using pretreatments. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 145–151, 5 dez. 2015.

DE LIMA MESQUITA, A. et al. Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) Fruit: A new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 644–651, 1 fev. 2018.

DE SOUZA, L. K. C. et al. Hierarchical porous carbon derived from acai seed biowaste for supercapacitor electrode materials. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 15, p. 12148–12157, 1 ago. 2020a.

DE SOUZA, L. K. C. et al. Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO<sub>2</sub> capture. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, 1 set. 2020b.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 1 dez. 2018.

EGBOSIUBA, T. C. Biochar and bio-oil fuel properties from nickel nanoparticles assisted pyrolysis of cassava peel. **Heliyon**, v. 8, n. 8, 1 ago. 2022.

EMBRAER et al. **PLANO DE VOO PARA BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO NO BRASIL: PLANO DE AÇÃO. 2013.**

FERNANDES, L. S. **Bebida constituída de frutos de açaí e café: Uma alternativa viável** | Grupo Cultivar. 2015. Disponível em:

<<https://www.grupocultivar.com.br/artigos/bebida-constituída-de-frutos-de-acai-e-cafe-uma-alternativa-viavel>>. Acesso em: 15 out. 2021.

FLEIG, O. P. et al. Study of rice husk continuous torrefaction as a pretreatment for fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 154, 1 mar. 2021.

GUDA, V. K. et al. Fast Pyrolysis of Biomass: Recent Advances in Fast Pyrolysis Technology. Em: **Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 177–211.

HAO, J. et al. Energy and exergy analysis of bio-jet fuel production from lignocellulosic biomass via aqueous conversion. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 26, 1 ago. 2021.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. **Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2018.

HOSSAIN, N. et al. Calorific value analysis of Azadirachta excelsa and endospermum malaccense as potential solid fuels feedstock Water Treatment View project SOIL (Sludge to Oil) Research Project View project CALORIFIC VALUE ANALYSIS OF AZADIRACHTA EXCELSA AND ENDOSPERMUM MALACCENSE AS POTENTIAL SOLID FUELS FEEDSTOCK. **Article in International Journal of Technology**, v. 4, p. 634–643, 2017.

IÁÑEZ-RODRÍGUEZ, I. et al. Effect of different pre-treatments and addition of plastic on the properties of bio-oil obtained by pyrolysis of greenhouse crop residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 153, p. 104977, 1 jan. 2021.

IATA. **IATA Sustainable Aviation Fuel Roadmap 1st Edition**. , 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística/ Produção de Açaí (cultivo). Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/acai-cultivo/br>>. Acesso em: 2 jan. 2023.

IEA. IEA – International Energy Agency. Disponível em: <<https://www.iea.org/>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

JIANG, C.; YANG, H. Carbon tax or sustainable aviation fuel quota. **Energy Economics**, v. 103, p. 105570, nov. 2021.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. **Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017.

KARIMI-MALEH, H. et al. Advanced integrated nanocatalytic routes for converting biomass to biofuels: A comprehensive review. **Fuel**, v. 314, 15 abr. 2022.

KAUR, R. et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 422–428, 1 fev. 2018.

KHAN, S. et al. **Challenges and perspectives on innovative technologies for biofuel production and sustainable environmental management. Fuel** Elsevier Ltd, , 1 out. 2022.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. **A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2016.

KUMAGAI, S. et al. Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 76–82, 1 fev. 2015.

KUMAR, A. K.; SHARMA, S. **Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. Bioresources and Bioprocessing**Springer, , 1 dez. 2017.

KUMAR, M. et al. Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermo-gravimetric and differential scanning calorimetric studies. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 262–270, 1 maio 2019.

KUMAR, R. et al. **Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier Ltd, , 1 maio 2020.

KUMAR, R. et al. **Emerging approaches in lignocellulosic biomass pretreatment and anaerobic bioprocesses for sustainable biofuels production. Journal of Cleaner Production**Elsevier Ltd, , 20 jan. 2022.

LAHIJANI, P. et al. Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress. **Energy Conversion and Management**, v. 268, p. 115956, set. 2022.

LIN, X. et al. **Review on development of ionic liquids in lignocellulosic biomass refining. Journal of Molecular Liquids**Elsevier B.V., , 1 ago. 2022.

LIU, Y. et al. Enhanced pyrolysis of lignocellulosic biomass by room-temperature dilute sulfuric acid pretreatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, 1 set. 2022.

LORENCI WOICIECHOWSKI, A. et al. **Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. Bioresource Technology**Elsevier Ltd, , 1 maio 2020.

MACIEL-SILVA ET AL. Integration of subcritical water pretreatment and anaerobic digestion technologies for valorization of açai processing industries residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1131–1142, 10 ago. 2019.

MARES, E. K. L. et al. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, v. 299, 1 set. 2021.

MARTINS, L. S. et al. Insight on açai seed biomass economy and waste cooking oil: Eco-sorbent castor oil-based. **Journal of Environmental Management**, v. 293, 1 set. 2021.

MAT ARON, N. S. et al. Sustainability of the four generations of biofuels – A review. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 12, p. 9266–9282, 10 out. 2020.

MME. **Combustível do Futuro — Português (Brasil)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/combustivel-do-futuro>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

MONTEIRO, L. H. O.; COSTA, R. O. S.; PINHEIRO, P. F. V. **RESÍDUOS PRODUZIDOS PELOS PROCESSADORES DE AÇAÍ NA REGIÃO METROPOLITANA DE BELÉM E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL ENERGÉTICO**. [s.l: s.n.].

MOTGHARE, K. A. et al. Comparative study of different waste biomass for energy application. **Waste Management**, v. 47, p. 40–45, 1 jan. 2016.

NAGATA, G. A. et al. Analysis of the isothermal condition in drying of acai berry residues for biomass application. **Biomass and Bioenergy**, v. 133, 1 fev. 2020.

NUB. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 6 out. 2021.

OLIVEIRA ET AL. **Açaí: Euterpe oleracea**. 2017. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/183457/1/livro-internacional-Acai-03a-set2018.pdf>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

ONG, H. C. et al. **Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 out. 2019.

OSMAN, A. I. et al. Thermal Investigation and Kinetic Modeling of Lignocellulosic Biomass Combustion for Energy Production and Other Applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 42, p. 12119–12130, 25 out. 2017.

OSSLER, F. et al. Dynamics of hydrogen loss and structural changes in pyrolyzing biomass utilizing neutron imaging. **Carbon**, v. 176, p. 511–529, 1 maio 2021.

OUSHABI, A. et al. The effect of alkali treatment on mechanical, morphological and thermal properties of date palm fibers (DPFs): Study of the interface of DPF–Polyurethane composite. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 116–123, 1 jun. 2017.

ÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. **Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis**. Energy Procedia. **Anais...**Elsevier Ltd, 1 fev. 2017.

PESSÔA, T. S. et al. Açaí waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118047, 10 dez. 2019.

PRADO, J. M. et al. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 89–98, 2014.

PREETHI et al. **Lignocellulosic biomass as an optimistic feedstock for the production of biofuels as valuable energy source: Techno-economic analysis,**

**Environmental Impact Analysis, Breakthrough and Perspectives. Environmental Technology and Innovation** Elsevier B.V., , 1 nov. 2021.

QUEIROZ, L. S. et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, 15 set. 2020.

RODIONOVA, M. V. et al. **A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. International Journal of Hydrogen Energy** Elsevier Ltd, , 8 jan. 2022.

ROUT, T. et al. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3696–3705, 1 set. 2016.

SAIR, S. et al. Alfa fiber-polyurethane composite as a thermal and acoustic insulation material for building applications. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 7, 1 jul. 2019.

SAKULKIT, P. et al. Characteristics of pyrolysis products from pyrolysis and co-pyrolysis of rubber wood and oil palm trunk biomass for biofuel and value-added applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, 1 dez. 2020.

SANTOS, V. O. et al. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, 1 dez. 2020.

SARAVANAN, A. et al. **Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.

SATO, M. K. et al. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, 1 ago. 2019.

SATO, M. K. et al. Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 36–46, 1 jul. 2020.

SELVAKUMAR, P. et al. Optimization of binary acids pretreatment of corncob biomass for enhanced recovery of cellulose to produce bioethanol. **Fuel**, v. 321, 1 ago. 2022.

SHAHRIAR, M. F.; KHANAL, A. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). **Fuel**, v. 325, p. 124905, out. 2022.

SHEN, D. et al. Thermo-chemical conversion of lignin to aromatic compounds: Effect of lignin source and reaction temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 56–65, 1 mar. 2015.

SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A. **Biological pretreatment of lignocellulosic biomass - An overview. Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2016.

SINGH, G. et al. Interaction of pyrolysed and un-pyrolysed organic materials enhances carbon accumulation in soil irrigated with water of variable electrical conductivity. **Soil and Tillage Research**, v. 215, 1 jan. 2022.

SOUTO, B. A. et al. Valorization of açai bio-residue as biomass for bioenergy: Determination of effective thermal conductivity by experimental approach, empirical correlations and artificial neural networks. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 10 jan. 2021.

TAHIR, M. H. et al. Demonstrating the suitability of canola residue biomass to biofuel conversion via pyrolysis through reaction kinetics, thermodynamics and evolved gas analyses. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 67–73, 1 maio 2019.

TAVARES, F. F. DA C. et al. Thermal treatment of açai (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. **Polimeros**, v. 30, n. 1, 1 jul. 2020.

USINO, D. O. et al. Primary interactions of biomass components during fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, 1 out. 2021.

VIGANÓ, J. et al. Techno-economic evaluation for recovering phenolic compounds from acai (*Euterpe oleracea*) by-product by pressurized liquid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 179, 1 jan. 2022.

VOLLI, V.; GOLLAKOTA, A. R. K.; SHU, C. M. Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. **Science of the Total Environment**, v. 792, 20 out. 2021.

WANG, H. et al. **Catalytic routes for the conversion of lignocellulosic biomass to aviation fuel range hydrocarbons. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2020.

WANG, Y. et al. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. **Chemosphere**, v. 297, 1 jun. 2022.

WEI, H. et al. **Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. Fuel** Elsevier Ltd, , 15 out. 2019.

ZABED, H. M. et al. **Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 maio 2019.

ZHANG, Z. et al. Environmental impacts of hazardous waste, and management strategies to reconcile circular economy and eco-sustainability. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150856, fev. 2022.

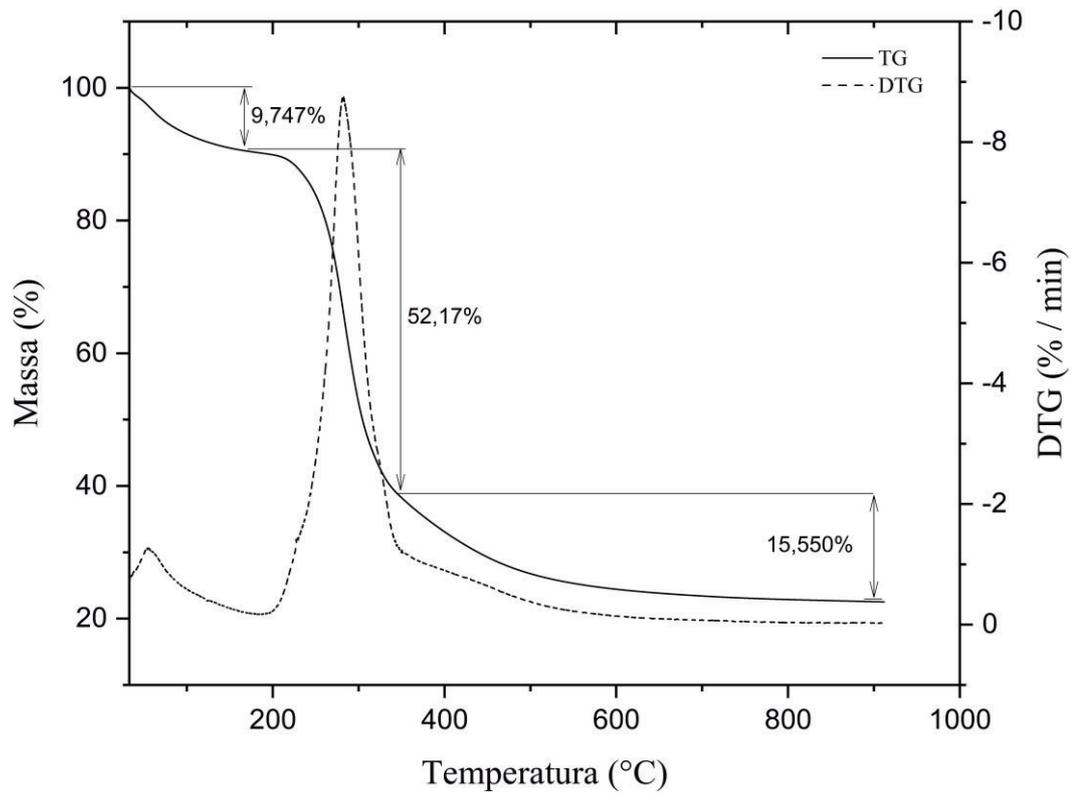
ZHAO, P. et al. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 815–821, fev. 2014.

ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. **Biomass recalcitrance. Part II: Fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose. Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, set. 2012.

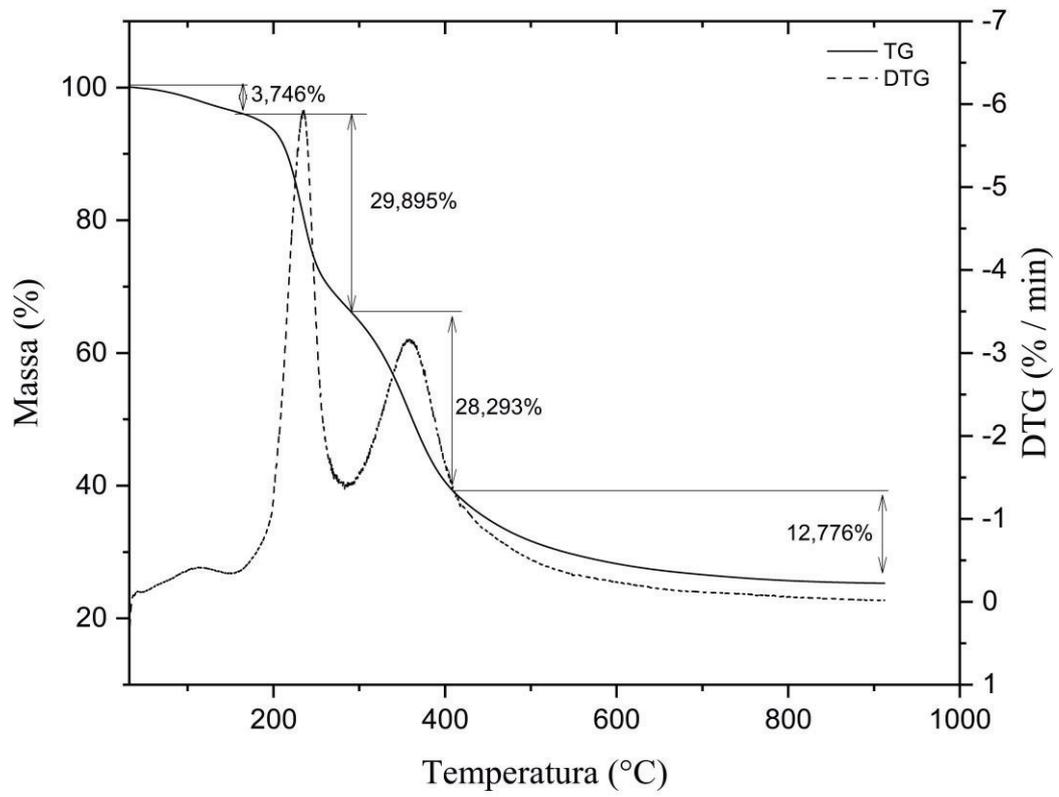
## APÊNDICES

**APÊNDICE A - Curvas da TG/DTG para sementes de açaí in natura (IN) e com pré-tratamento na concentração de 3M (PT-3M) em gás nitrogênio.**

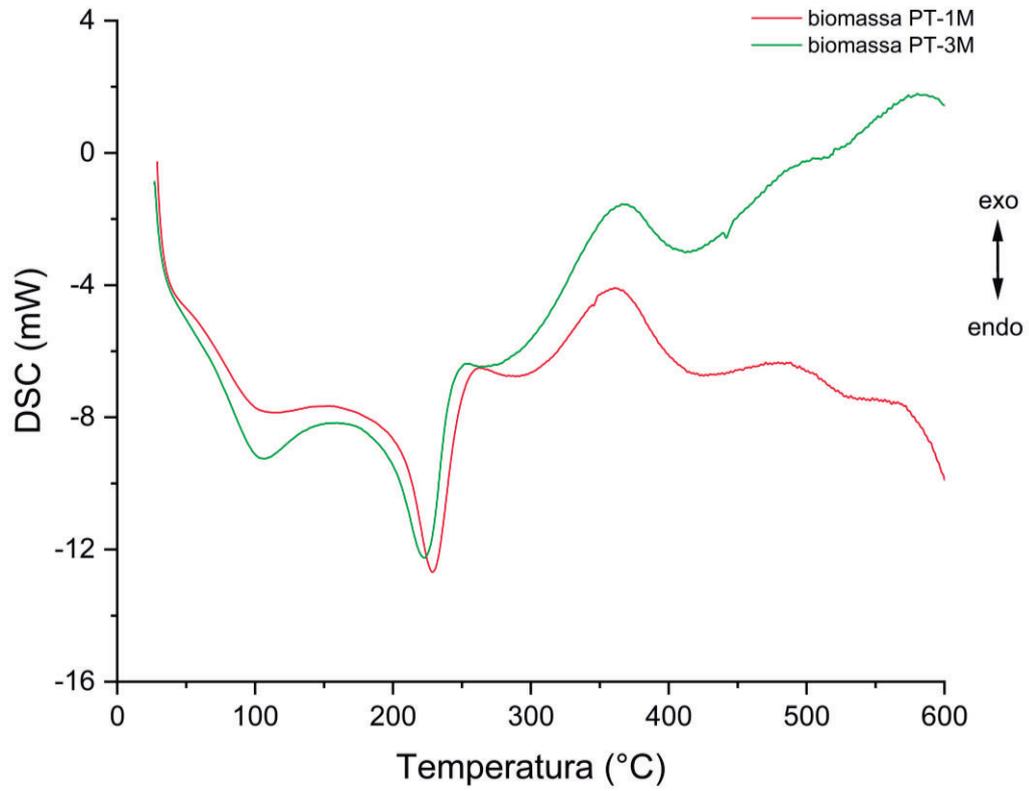
APÊNDICE A.1 - Curva da TG/DTG da semente do açaí IN.



## APÊNDICE A.2 - Curva da TG/DTG da semente de açaí PT-3M.

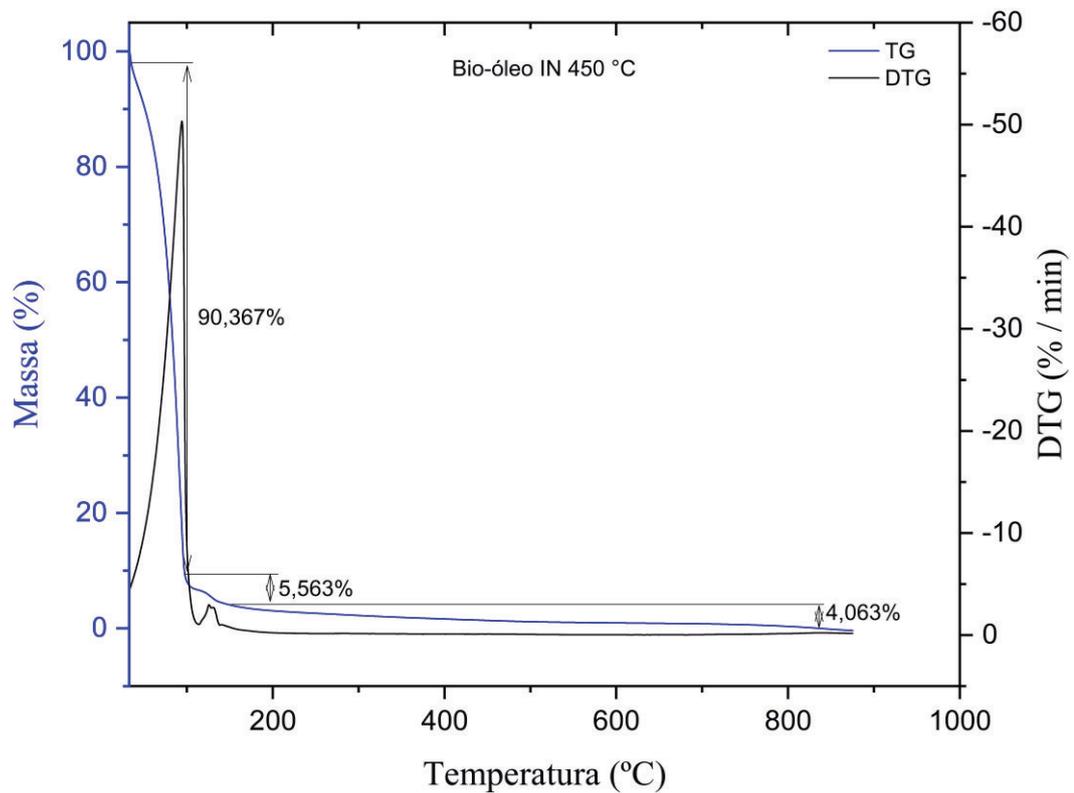


**APÊNDICE B - Curva DSC para amostra de biomassa PT-3M em relação aos processos exotérmicos e endotérmicos.**

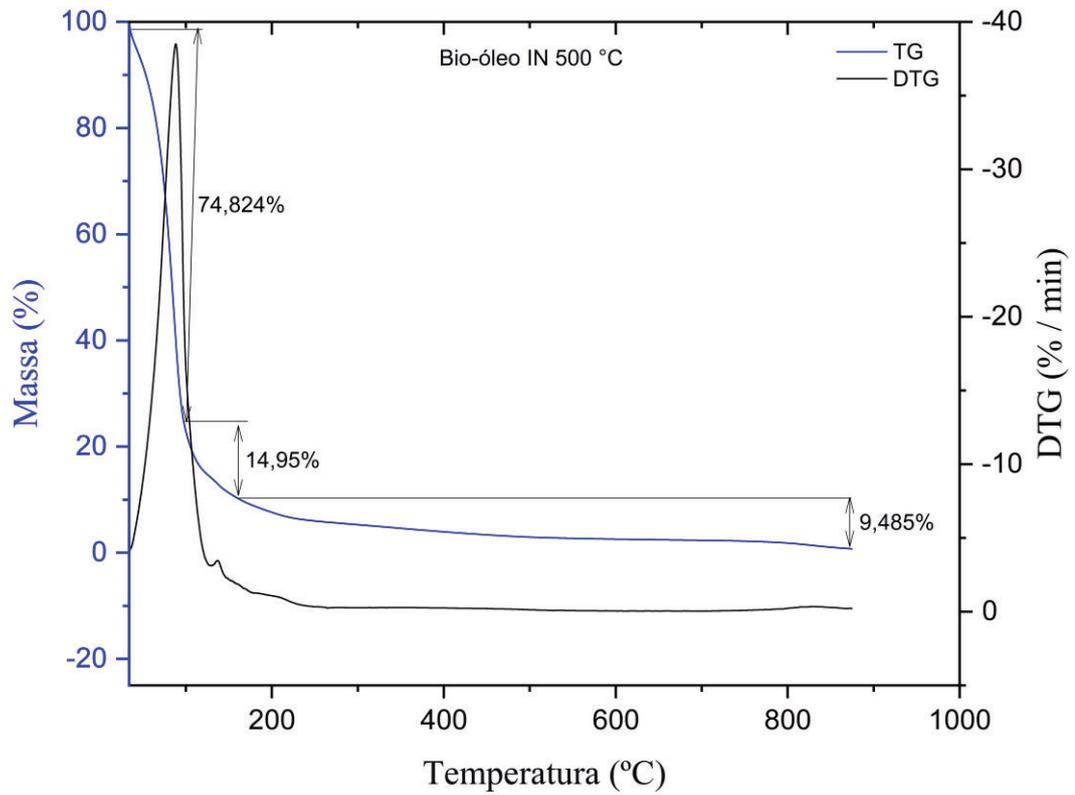


## APÊNDICE C - Curvas da TG/DTG dos bio-óleos em gás nitrogênio.

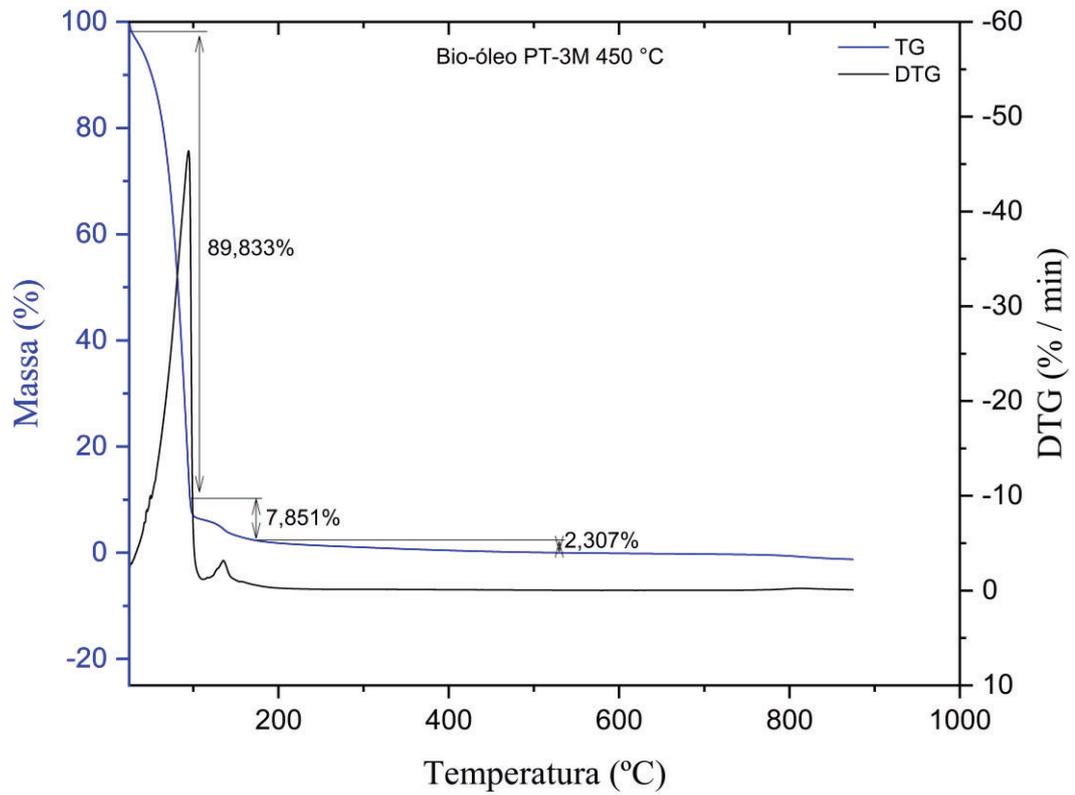
APÊNDICE C.1 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí IN, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



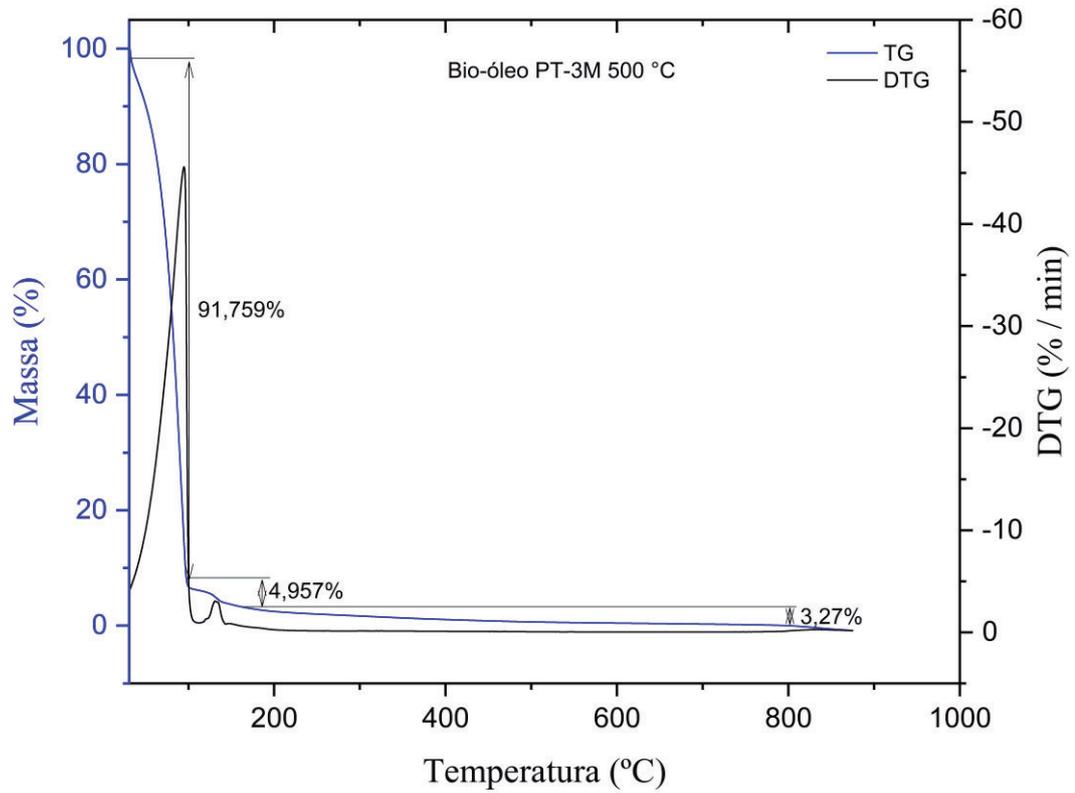
APÊNDICE C.2 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí IN, nas condições de temperatura (500 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



APÊNDICE C.3 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí PT-3M, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



APÊNDICE C.4 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí PT-3M, nas condições de temperatura (500 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



**APÊNDICE D – Percentuais para perda de massa das curvas de TG dos bio-óleos em gás nitrogênio.**

APÊNDICE D.1 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do bio-óleo IN 450 °C.

<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	33 ~ 97	90,367
II	97 ~ 150	5,563
III	150 ~ 840	4,063

APÊNDICE D.2 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do bio-óleo IN 500 °C.

<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	34 ~ 97	74,824
II	97 ~ 160	14,95
III	160 ~ 870	9,485

APÊNDICE D.3 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do bio-óleo PT-3M 450 °C.

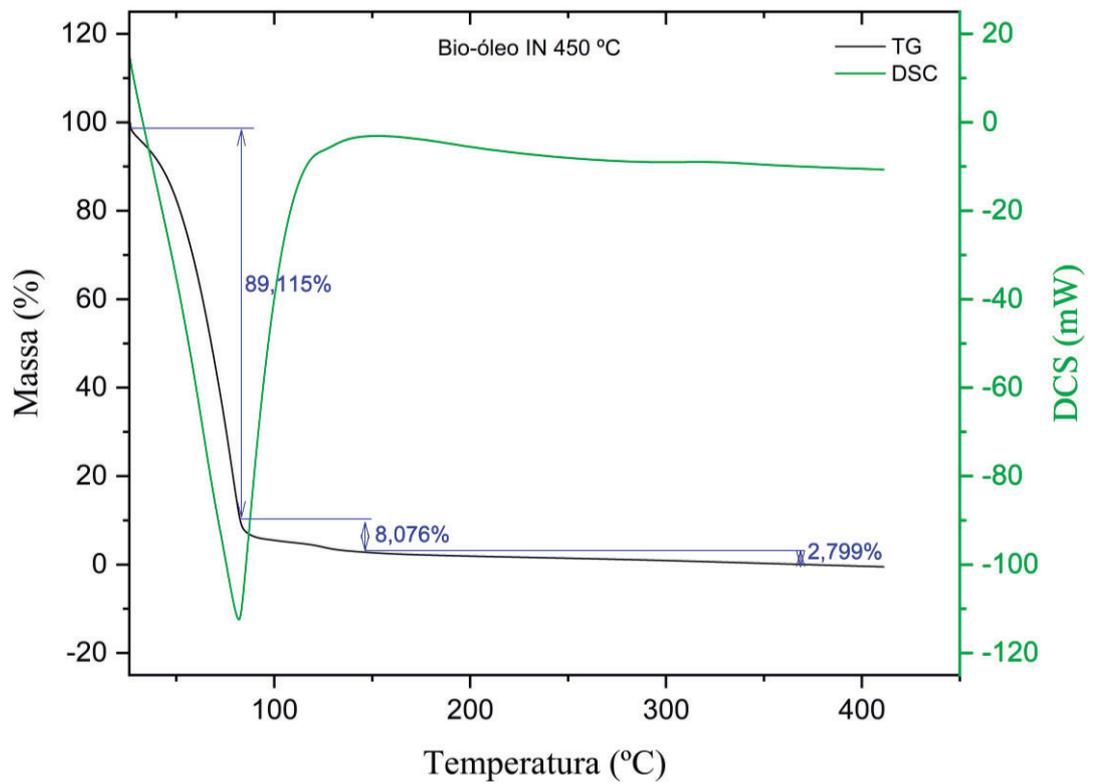
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	25 ~ 96	89,833
II	96 ~ 173	7,851
III	173 ~ 527	2,307

APÊNDICE D.4 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do bio-óleo IN PT-3M 500 °C.

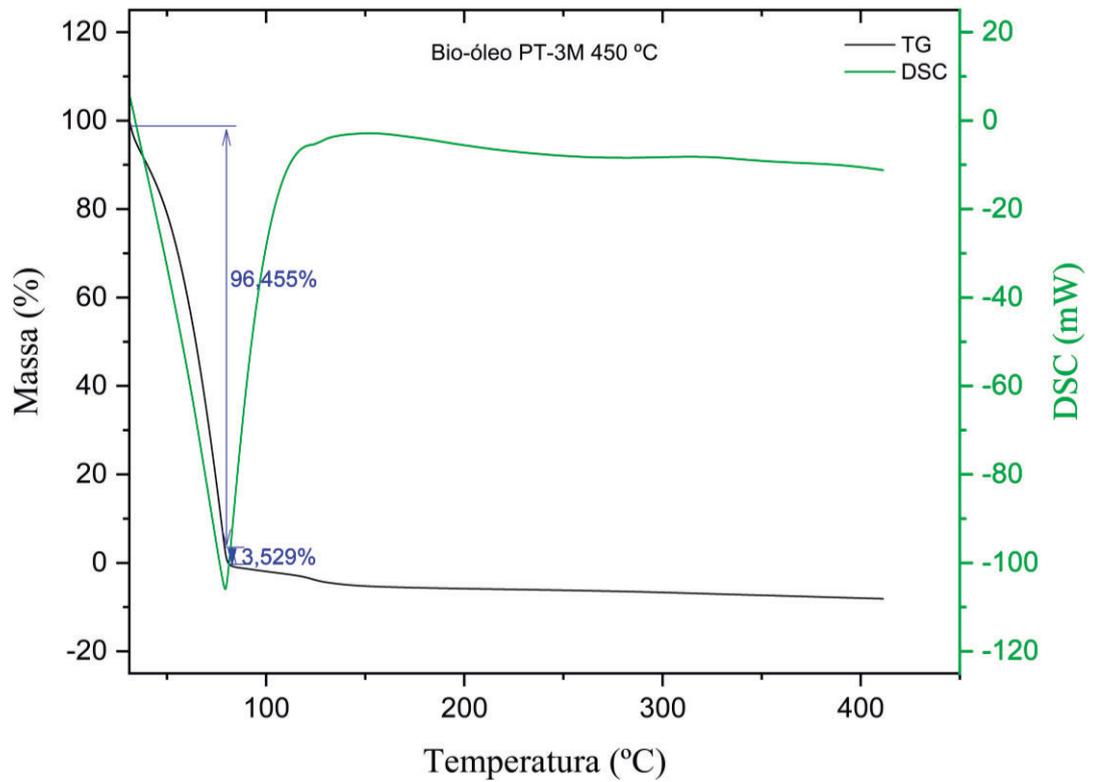
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	32 ~ 97	91,759
II	97 ~ 162	4,957
III	162 ~ 800	3,27

**APENDICE E - Curvas da TG/DSC para os bio-óleos em gás de ar sintético.**

APÊNDICE E.1 - Curva da TG/DSC da pirólise da semente de açaí IN, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/min), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



APÊNDICE E.2 - Curva da TG/DSC da pirólise da semente de açaí PT-3M, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



**APÊNDICE F – Percentuais para perda de massa das curvas de TG dos bio-óleos em gás de ar sintético.**

APÊNDICE F.1 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do bio-óleo IN 450 °C.

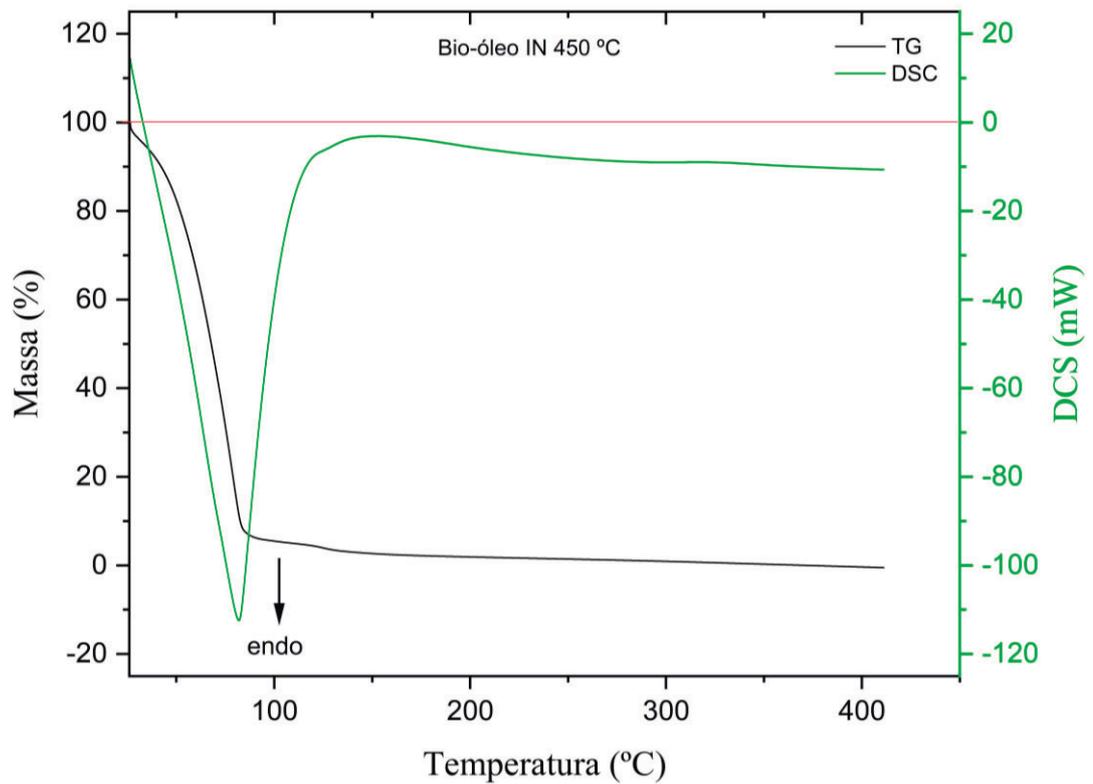
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	26 ~ 82	89,115
II	82 ~ 145	8,076
III	145 ~ 371	2,799

APÊNDICE F.2 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do bio-óleo PT-3M 450 °C.

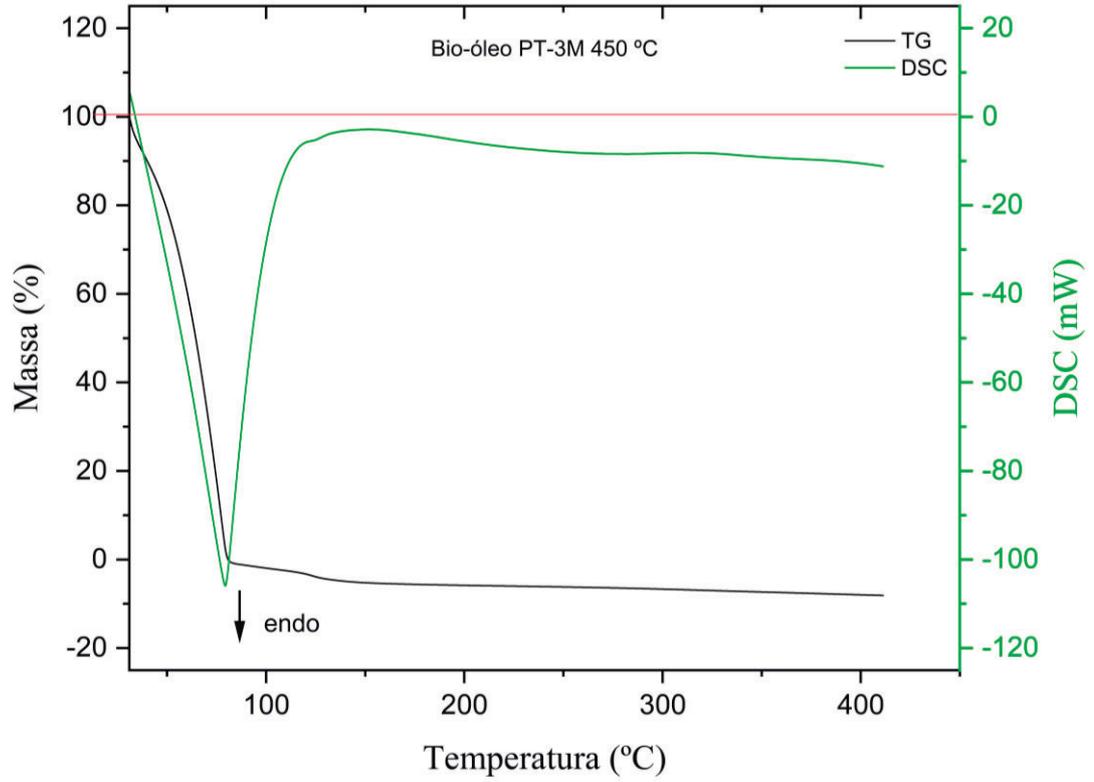
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	31 ~ 79	96,455
II	79 ~ 81	3,529

**APÊNDICE G - Curva DSC para amostra de bio-óleos em relação aos processos exotérmicos e endotérmicos.**

APÊNDICE G.1 - Curva DSC para amostra de bio-óleo IN na temperatura de pirólise de 450 °C.

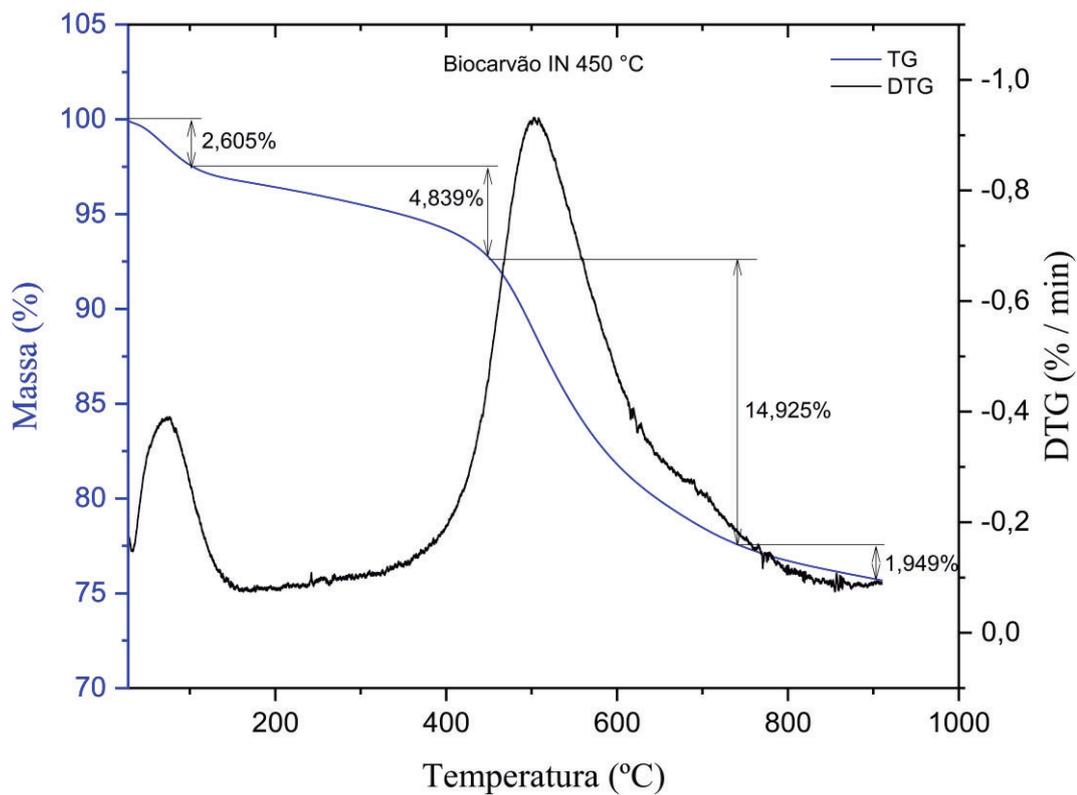


APÊNDICE G.2 - Curva DSC para amostra de bio-óleo PT-3M na temperatura de pirólise de 450 °C.

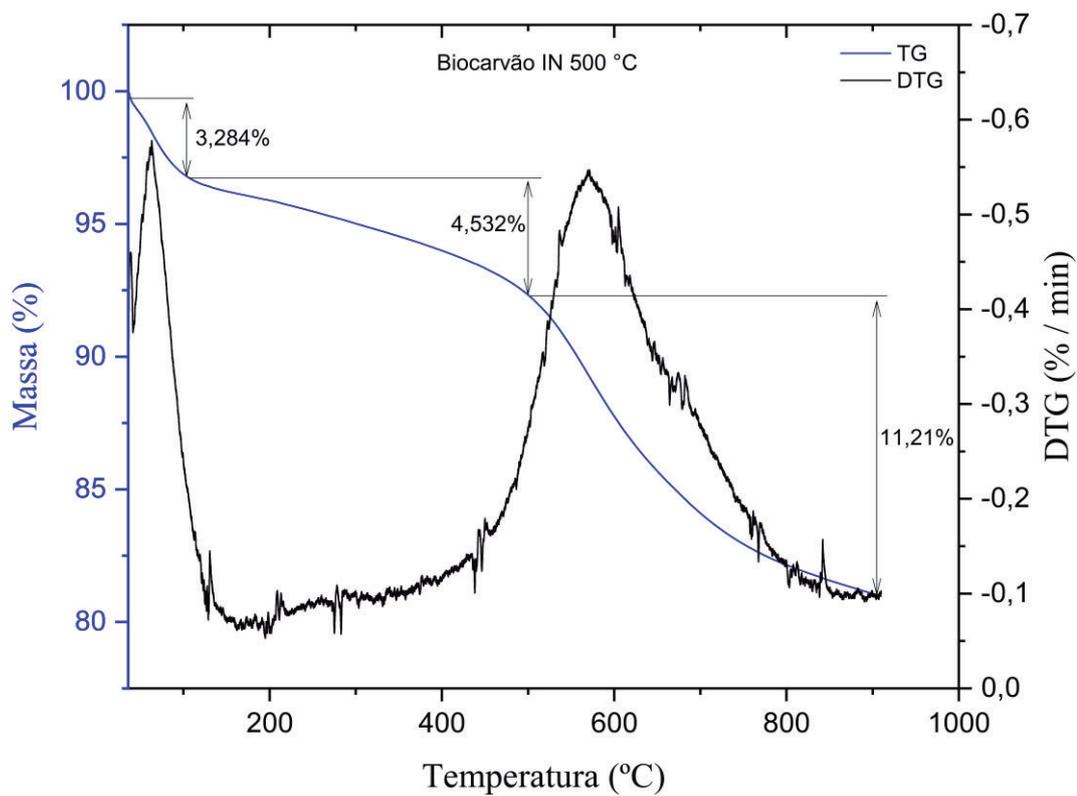


**APENDICE H - Curvas da TG/DTG para os biocarvões em gás nitrogênio.**

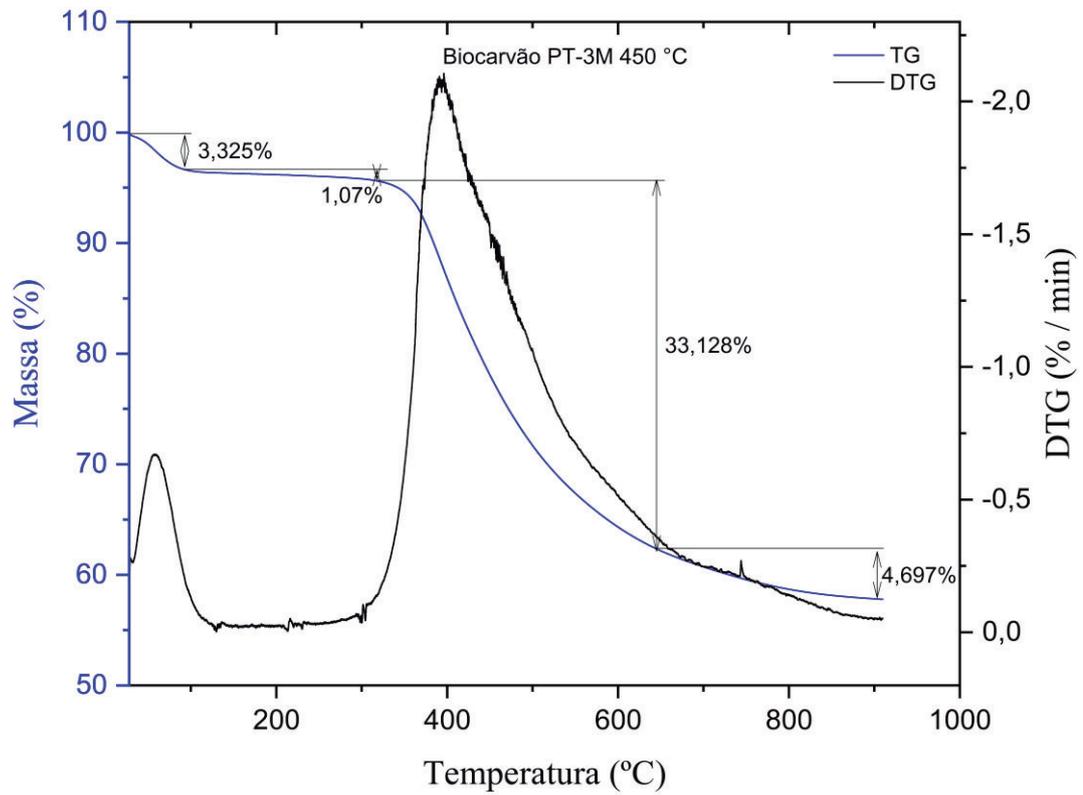
APÊNDICE H.1 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí IN, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



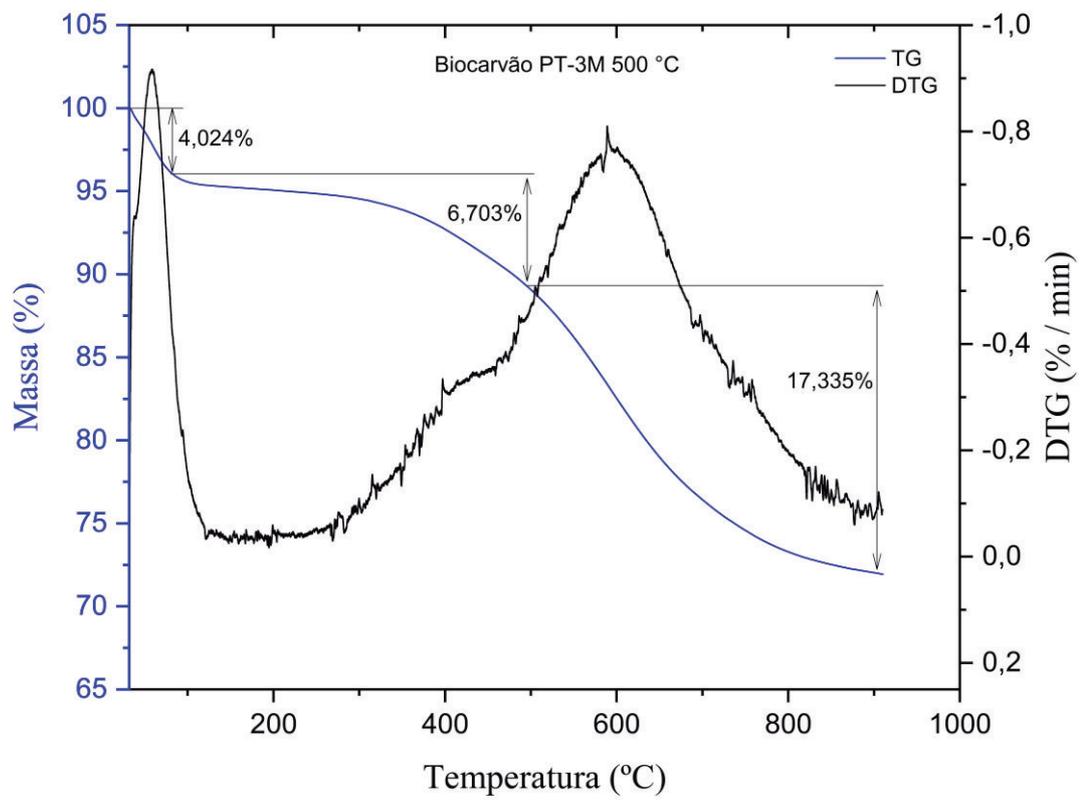
APÊNDICE H.2 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí IN, nas condições de temperatura (500 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



APÊNDICE H.3 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí PT-3M, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



APÊNDICE H.4 - Curva da TG/DTG da pirólise da semente de açaí PT-3M, nas condições de temperatura (500 °C), taxa de aquecimento (20 °C/mim), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



**APÊNDICE I – Percentuais para perda de massa das curvas de TG dos biocarvões em gás nitrogênio.**

APÊNDICE I.1 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do biocarvão IN 450 °C.

<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	32 ~ 108	2,605
II	108 ~ 453	4,839
III	453 ~ 738	14,925
IV	738 ~ 900	1,949

APÊNDICE I.2 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do biocarvão IN 500 °C.

<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	36 ~ 108	3,284
II	108 ~ 505	4,532
III	505 ~ 900	11,21

APÊNDICE I.3 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do biocarvão PT-3M 450 °C.

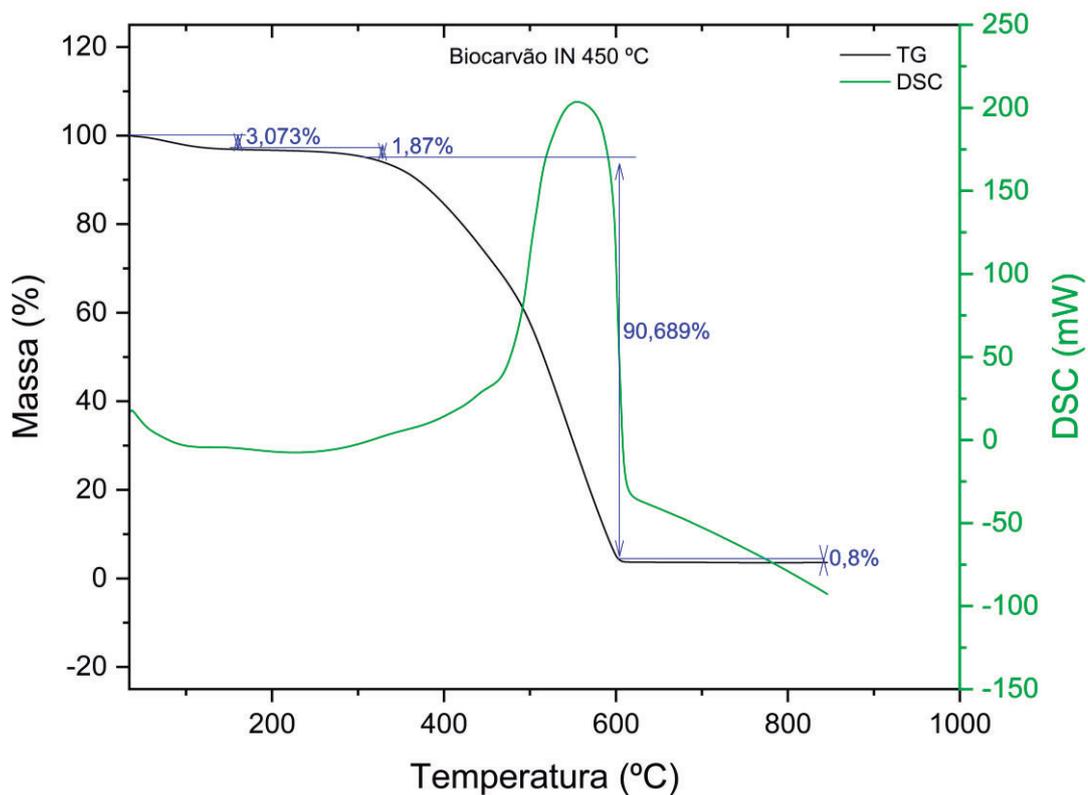
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	27 ~ 91	3,325
II	91 ~ 319	1,07
III	319 ~ 641	33,128
IV	640 ~ 900	4,697

APÊNDICE I.4 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do biocarvão PT-3M 500 °C.

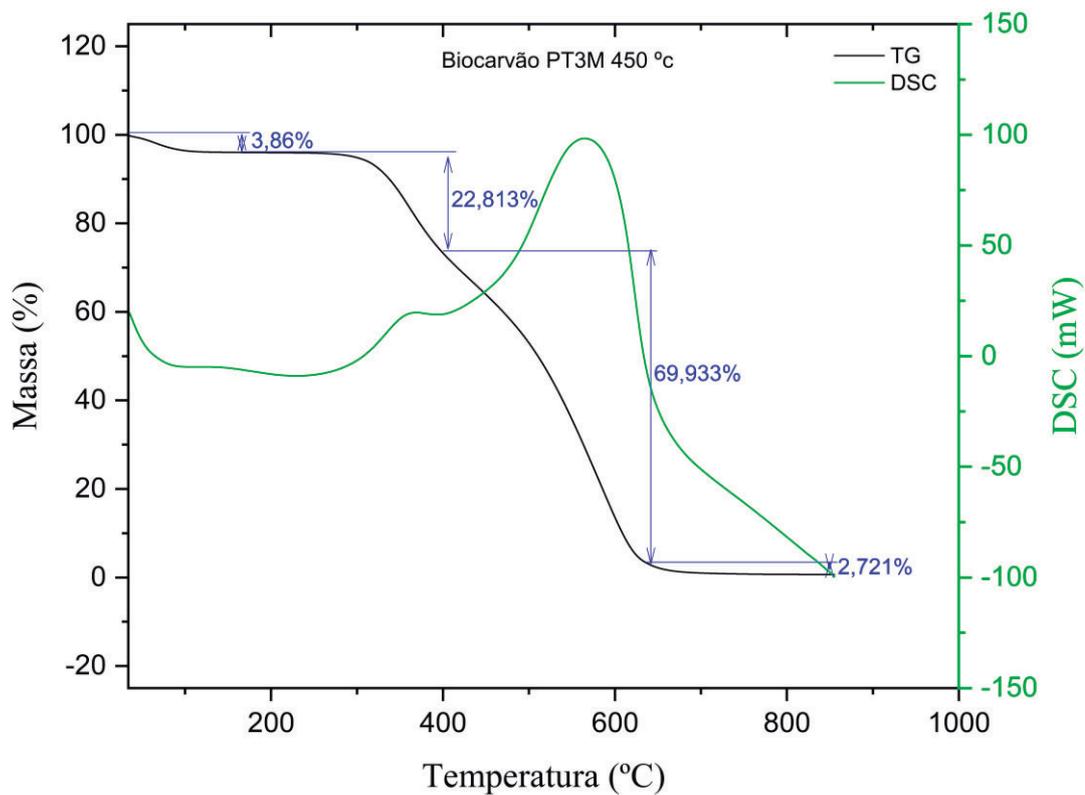
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	32 ~ 89	4,024
II	89 ~ 495	6,703
III	495 ~ 910	17,335

**APENDICE J - Curvas da TG/DTG para os biocarvões em gás de ar sintético.**

APÊNDICE J.1 - Curva da TG/DSC da pirólise da semente de açaí IN, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/min), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



APÊNDICE J.2 - Curva da TG/DSC da pirólise da semente de PT-3M, nas condições de temperatura (450 °C), taxa de aquecimento (20 °C/min), taxa de fluxo de nitrogênio (5 L/min) e tempo (5 min).



**APÊNDICE K – Percentuais para perda de massa das curvas de TG dos biocarvões em gás de ar sintético.**

APÊNDICE K.1 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do biocarvão IN 450 °C.

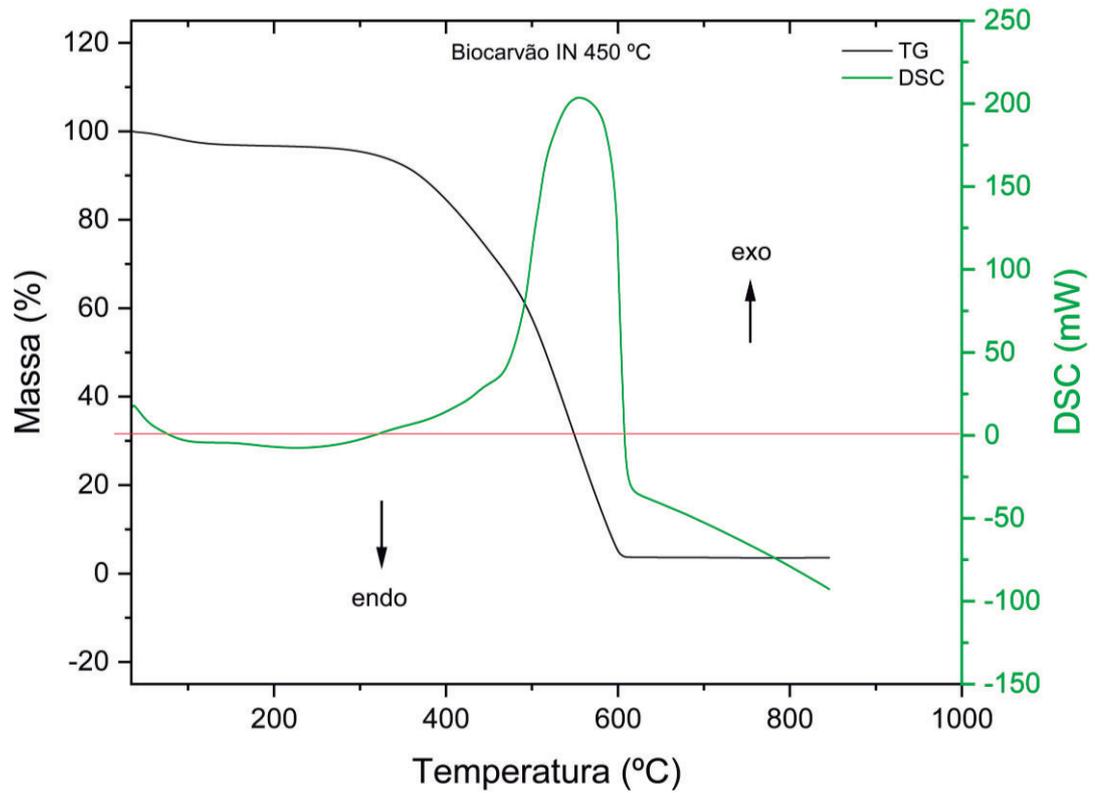
<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	34 ~ 149	3,073
II	149 ~ 309	1,87
III	309 ~ 603	90,689
IV	603 ~ 840	0,8

APÊNDICE K.2 – Percentuais para perda de massa da curva de TG do biocarvão PT-3M 450 °C.

<b>Eventos</b>	<b>Faixa de decomposição (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
I	34 ~ 120	3,86
II	120 ~ 399	21,813
III	399 ~ 635	69,933
IV	635 ~ 855	2,721

**APÊNDICE L - Curva DSC para amostra de biocarvões em relação aos processos exotérmicos e endotérmicos.**

APÊNDICE L.1 - Curva DSC para amostra de biocarvões IN na temperatura de pirólise de 450 °C.



APÊNDICE L.2 - Curva DSC para amostra de biocarvãos PT-3M na temperatura de pirólise de 450 °C com seus sentidos de processos.

