



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019009559-8 A2



(22) Data do Depósito: 10/05/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 24/11/2020

(54) **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO E DE BIO-ÓLEO CRU, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO, CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO E SEU USO, USO DO BIO-ÓLEO CRU OU DA FRAÇÃO DE DESTILADO DE BIO-ÓLEO E USO DO BIOCARVÃO

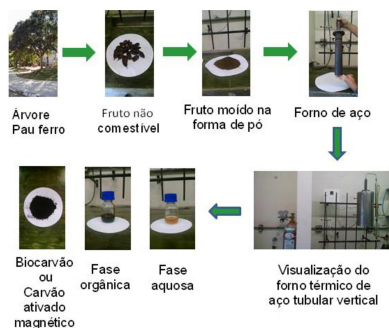
(51) **Int. Cl.:** C10B 53/02; C10G 1/00; C10G 3/00.

(52) **CPC:** C10B 53/02; C10G 1/00; C10G 3/40; C10G 2300/1011.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** SILVIO LUIS PEREIRA DIAS; ZEBAN SHAH; RENATO CATALUÑA VESES; ANDERSON JOSÉ BARCELLOS LEITE; JÚLIO CÉSAR PACHECO VAGHETTI; ALEXANDRE BAZZO; RÉGIS BARLEM MACHADO; LUCAS GONÇALVES ALVES.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO E DE BIO-ÓLEO CRU, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO, CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO E SEU USO, USO DO BIO-ÓLEO CRU OU DA FRAÇÃO DE DESTILADO DE BIO-ÓLEO E USO DO BIOCARVÃO A presente invenção descreve um processo de obtenção de biocarvão e de bio-óleo cru assim como o processo de obtenção de carvão ativado magnético sendo que ambos os processos possuem uma etapa de pirólise. Mais especificamente, a presente invenção descreve o carvão ativado magnético obtido a partir do processo e seu uso como material adsorvente e, ainda mais especificamente descreve o uso do bio-óleo cru ou da fração de destilado de bio-óleo obtido a partir do processo como combustível líquido ou parte de composições de outros combustíveis e o uso do biocarvão como combustível em queimadores e caldeiras pesadas. A presente invenção se situa no campo da área da Ciência dos Materiais, Ambiental, Tratamento de Águas, Biotecnologia e Energia.



### **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO E DE BIO-ÓLEO CRU, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO, CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO E SEU USO, USO DO BIO-ÓLEO CRU OU DA FRAÇÃO DE DESTILADO DE BIO-ÓLEO E USO DO BIOCARVÃO

#### **Campo da Invenção**

[0001] A presente invenção descreve o processo de obtenção de biocarvão e de bio-óleo cru, assim como o processo de obtenção de carvão ativado magnético, sendo que ambos os processos compreendem um etapa de pirólise. A presente invenção se situa no campo da área da Ciência dos Materiais, Ambiental, Tratamento de Águas, Biotecnologia e Energia.

#### **Antecedentes da Invenção**

[0002] O processo de pirólise é uma etapa termoquímica comumente utilizada para a conversão térmica de biomassa (toda e qualquer matéria orgânica de origem animal ou vegetal) em energia, por exemplo, ocorre nos processos de produção de carvões ativados e/ou bio-óleos. No processo de pirólise ocorre a carbonização da biomassa original por decomposição ou alteração da sua composição, usualmente em altas temperaturas na faixa de 400°C à 1000°C, em ambientes inertes praticamente desprovidos de oxigênio. O processo global de pirólise consiste de três etapas essenciais: secagem, processo redox (onde ocorrem importantes reações de fusão, volatilização e de oxidação-redução) e de resfriamento. No processo pirolítico, ocorre à ruptura de ligações do tipo C-C e a formação de ligações do tipo C-O que resultam na produção de carvões e/ou biocarvões a partir de reações de redução de diferentes componentes da biomassa e na formação de diferentes grupos orgânicos fenólicos, álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas e hidrocarbonetos a partir de processos químicos de oxidação e de outras reações complexas tais como desidratação, craqueamento, isomerização, polimerização, aromatização e coqueificação.

**[0003]** A utilização da técnica de pirólise envolve um alto custo com equipamentos e reagentes para a produção de carvões ativados bem como para a obtenção de bio-óleos. Como consequência, um aumento dos custos é agregado quando da utilização e aplicação de carvões ativados e/ou biocarvões em processos de tratamento de águas ou de adsorção de gases industriais já que muitas vezes fica inviável recuperar, reaproveitar e reutilizar esses materiais sólidos novamente no processo. Além disso, os bio-óleos crus obtidos usualmente necessitam serem hidrogenados para aumentar o número de hidrocarbonetos e, com isso, o potencial ou capacidade energética do produto final ou serem fracionados em faixas de temperaturas diferentes para serem separados em uma fase aquosa e duas fases orgânicas contendo compostos de baixa massa molecular em uma fase e compostos de alta massa molecular na outra fase. Normalmente, compostos de baixa massa molecular apresentam características físico-químicas muito similares ao biodiesel utilizados em motores à combustão. Dessa forma, a pesquisa por novos protocolos, processos e métodos de preparação de carvões ativados, biocarvões com características altamente adsorventes e magnéticas e de obtenção de bio-óleos crus ou refinados com propriedades físico-químicas similares ao biodiesel comercial tem sido cada vez mais estimulada com o intuito de reduzir os custos operacionais, industriais e comerciais desses materiais bem como melhorar a qualidade e aumentar o valor agregado desses produtos derivados de biomassas vegetais.

**[0004]** A busca na literatura científica e patentearia apontaram alguns documentos relevantes para a presente invenção, os quais serão descritos a seguir:

**[0005]** O documento CN104357071 descreve um método de pirólise catalítica de biomassa vegetal para a produção com alto rendimento de carvões ativados sólidos, óleos pesados e fase gasosa de rápida condensação na faixa de 5-10 °C em um bio-óleo de alta qualidade bem como gases não condensáveis com alto valor calorífico. O processo de pirólise foi realizado em um reator de

microondas por 30-60 minutos no intervalo de 500-700 °C utilizando como catalisadores os sais metálicos, carbonato de sódio, carbonato de potássio, alumina e óxido de cálcio.

**[0006]** O documento CN106318477 descreve um método de produção de carvões ativados e óleos líquidos de alta qualidade a partir da pirólise catalítica de biomassa ligno-celulósica utilizada como matéria-prima. O catalisador e a biomassa foram misturados mecanicamente nas proporções de 1:10 e 1:5 e submetidos a uma pirólise rápida no tempo máximo de 40 segundos, intervalo de temperatura de 300–600 °C e condições inertes no sistema reacional. A biomassa lignocelulósica incluiu madeira, talos de culturas, bambu ou biomassa herbácea.

**[0007]** O documento CN104560225 descreve um método de preparação de óleo combustível de alta qualidade a partir de biomassa. O método compreende a mistura uniforme da biomassa com solução ácida, pirólise em forno de microondas, condensação multiestágio dos componentes voláteis, separação sólido-líquido para obtenção do óleo e óleo biológico comestível, realização de reações de esterificação do óleo biológico para obtenção de óleo combustível rico em éteres, alcoóis furil. O óleo combustível obtido por esse método é de alto rendimento, alta capacidade calorífica, boa estabilidade de estocagem que pode ser utilizado como componente aditivo da gasolina ou óleo diesel.

**[0008]** O documento KR101308095 descreve um método de obtenção de biocombustível que inclui bio-óleo, bio-gás e biocarvão a partir da madeira utilizando a técnica de pirólise. A matéria-prima carvalho de madeira ou bambu foi colocada no aparato para pirólise e decomposta termicamente nas seguintes condições: gás nitrogênio foi injetado com fluxo de 80 à 120 mL/min, pressão mantida em 0,08 à 0,12 MPa, temperatura inicial entre 20-25 °C e aumento até temperatura final de 300 °C à 500 °C a velocidade de 6 à 9 °C/min. A temperatura final foi mantida por 20 a 60 minutos. Finalmente, o biocombustível misturado foi obtido centrifugando o bio-óleo, filtração e mistura

com etanol.

**[0009]** O documento CN106336885 relata um sistema para a preparação de carvão ativado de alta área superficial ou bio-óleo por ativação rápida ou pirólise rápida da biomassa com um custo de produção reduzido.

**[0010]** O documento CN104560074 descreve um sistema para a preparação de bio-óleo e carvão ativado por microondas. O sistema de pirólise por irradiação microondas possibilita uma alta velocidade de pirólise da biomassa, um alto rendimento do bio-óleo produzido e alta qualidade dos carvões ativados obtidos e tem uma alta perspectiva de aplicação.

**[0011]** O documento CN106145107 descreve um sistema e um método para a produção de carvão ativado e bio-óleo com palha de bambú para a co-produção de geração de energia. O sistema compreende um sistema primário de pré-tratamento, um forno de pirólise, uma caldeira de calor residual, um sistema de separação de óleo-gás-água e um sistema gerador. O sistema primário de pré-tratamento compreende um dispositivo de secagem. O dispositivo de secagem compreende uma porta de alimentação e uma porta de descarga. O forno de pirólise compreende uma porta de alimentação, um entrada de vapor superaquecido, uma saída de carbono ativo e uma saída de óleo-gás. A caldeira de calor residual compreende uma entrada de óleo-gás e uma saída de óleo-gás. O sistema de separação óleo-gás-água compreende um gasóleo de entrada, uma saída de bio-óleo e uma saída de gás de pirólise. O sistema gerador compreende uma entrada de gás de pirólise. De acordo com o sistema e método para produzir carbono ativo e bio-óleo com palha de bambu para a co-produção de geração de energia, as palhas de bambu são submetidas a pirólise no forno de pirólise, o carvão obtido sofre uma ativação secundária a partir do calor preservado após o processo de pirólise estar concluído resultando no carbono ativado. O gás de petróleo de alta temperatura gerado na pirólise é submetido à recuperação pelo calor residual resultando no bio-óleo e gás de pirólise sendo esse gás de pirólise usado para gerar energia. O sistema e o método utilizado possibilitam que os efeitos da

conservação de energia e redução de emissões sejam alcançados.

**[0012]** O documento CN101565637 descreve um método de produção de bio-óleo de baixo custo em que a biomassa sem processo de secagem é diretamente introduzida para carbonização à baixa temperatura no forno de pirólise, seguido de cobertura com uma camada de serragem ou casca de arroz ou semelhantes quando a temperatura atinge 200-300 °C, e, colocada em um forno de pirólise vertical para processo de pirólise a alta temperatura (superior a 400 °C) onde ocorre a decomposição de óleo, gás de madeira e carvão.

**[0013]** O documento CN104357071 relata um método de produção de carvão, óleo pesada e gás a partir de biomassa utilizando uma relação mássica de biomassa como catalisadores sais metálicos ou óxidos metálicos da ordem de 10:1, seguido de mistura e homogeneização do catalisador na ordem de 0,5-2, aquecimento à temperatura de 500-700 °C por 30-50 °C/min em um reator de microondas e, finalmente, obtenção por pirólise dos produtos sólidos e gasosos por 30-60 min. Os catalisadores utilizados foram carbonato de sódio e carbonato de potássio como sais metálicos e alumina e óxido de cálcio como óxidos metálicos. Os produtos gasosos foram obtidos por condensação rápida entre 5-10 °C, o bio-óleo líquido condensável de alta qualidade e os gases não condensáveis foram obtidos com alto valor calorífico (gás combustível) bem como o carvão sólido produzido foi de alto rendimento.

**[0014]** O documento WO201711669 relata um método de obtenção de bio-produtos tais como biocarvão, bio-óleo, coque ou carvão ativado a partir de biomassa umedecida com água. Inicialmente, o sistema material é aquecido abaixo ou acima de uma temperatura de autoignição através de uma unidade de compressão rotativa (RCU) gerando vapor através da liberação de águas livres e ligadas na biomassa, formando assim um bio-produto. A biomassa material a ser processada pode ser, sem limitação, uma madeira ou material de biomassa não lenhosa, como material celulósico e/ou grão. O processo também pode formar bio-óleo a partir de vapores de pirólise que podem ser

processados para outros bio-produtos.

**[0015]** O documento CN103849414 relata um método abrangente de utilização da vinhaça (vinhoto) misturada com um catalisador para obter bio-óleo e gás de pirólise; adição de um agente desidratante para o bio-óleo e de agente desidratante para obtenção de óleo do biocombustível. O bio-óleo também pode ser usado como fonte de uma série de importantes matérias-primas químicas; o gás de pirólise é um gás combustível com alto poder calorífico obtido depois que o dióxido de carbono é removido; o gás de pirólise também pode ser usado como fonte para obtenção de hidrogênio; o resíduo sólido pode ser usado diretamente como carvão ativado, um catalisador ou um vetor ou componentes metálicos no resíduo craqueado são recuperados. Além disso, os resíduos residuais são obtidos podem ser usados como carvão ativado e também podem ser usados como combustíveis de modo a obter o negro de fumo branco por combustão.

**[0016]** O documento CN103030710 relata um método de utilização de conchas de camélia oleífera. O método compreende as etapas como segue: primeiramente, extração em meio aquoso e orgânico com etanol dos componentes ativos polifenol do polissacarídeo de conchas de camélia oleífera, pirolisação em forno de microondas em altas temperaturas para obtenção dos produtos, biocarvão, carbono ativo ou de bio-óleo realizando tratamento hidrotérmico. De acordo com o método são utilizadas pequenas quantidades de componentes ativos das paredes não-celulares e grandes quantidades de componentes das paredes celulares nas conchas de camélia oleífera.

**[0017]** Os documentos patentários acima citados da presente invenção fundamentalmente devido aos métodos mais laboriosos que exigem a utilização de catalisadores metálicos ou de sais metálicos tais como alumina, sílica ou carbonatos de sódio ou de potássio adicionados às biomassas in natura para a preparação de biocarvões e de carvões ativados não magnéticos; a adição de agentes desidratantes aos bio-óleos produzidos; a utilização de etapas de pré-tratamento envolvendo extrações em meio aquoso e orgânico

com etanol; a não utilização de frutos não comestíveis para a obtenção dos produtos; a utilização de outras técnicas como irradiação por microondas ou de equipamentos e dispositivos mais complexos que exigem um maior número de etapas para a obtenção de carvões ativados, bio-óleos e gases condensáveis.

**[0018]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da arte da técnica.

**[0019]** Não há relatos na literatura pesquisada e patentária de documentos demonstrando a produção de biocarvão, carvões ativados magnéticos e a obtenção de bio-óleo cru a partir da biomassa utilizada na invenção.

### **Sumário da Invenção**

**[0020]** Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir de um processo de obtenção biocarvão e de bio-óleo cru e um processo de obtenção de carvão ativado magnético sendo que ambos os processos envolvem uma etapa de pirólise. O uso do dito carvão ativado magnético com alta magnetização e alta área superficial específica como adsorvente de contaminantes orgânicos emergentes de efluentes aquosos e o uso do bio-óleo cru ou fração de destilado do bio-óleo como combustível líquido para motores à combustão ou em composições com outros combustíveis automotores também são descritos e resolvem os problemas do estado da técnica.

**[0021]** O que torna a presente invenção altamente atraente é a possibilidade da realização do processo desenvolvido com outras biomassas vegetais em substituição ao fruto não comestível da árvore *Caesalpinia ferrea*, quando esta for abundante e disponível na natureza ou material lignocelulósico que seja considerado um resíduo agroindustrial ou agrodoméstico e cuja fonte possa ser renovável, de baixo custo, amigável ambientalmente e que não promova danos ao local de onde for coletado. Os agentes ativante: cloreto de zinco(II), cloreto



de ferro(III), cloreto de níquel(II) e cloreto de cobalto(II), são reagentes sólidos, utilizados na obtenção do carvão ativado magnético, são considerados de baixo custo e apresentam alta solubilidade em solução aquosa reduzindo drasticamente os custos do processo descrito na presente invenção.

**[0022]** A presente invenção apresenta como conceitos inventivos os seguintes objetos.

**[0023]** A presente invenção apresenta como primeiro objeto, o processo de obtenção de biocarvão e de bio-óleo cru que compreende as etapas de:

a) trituração, moagem, peneiração, pesagem e inserção da biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* em um tubo de aço inox;

b) processo de pirólise em que a dita biomassa vegetal é colocada em um tubo de aço inox em um forno térmico tubular vertical;

c) processo de purificação em que o biocarvão é obtido por peneiração, o bio-óleo cru é obtido por decantação, a fração de destilado de bio-óleo cru é obtida por destilação simples na faixa de temperatura de 55 a 160°C.

**[0024]** A presente invenção apresenta como segundo objeto, o processo de obtenção de carvão ativado magnético.

**[0025]** A presente invenção apresenta como terceiro objeto, o carvão ativado magnético obtido pelo processo, conforme descrito no segundo objeto e suas concretizações.

**[0026]** A presente invenção apresenta como quarto objeto, o uso do carvão ativado magnético obtido pelo processo, conforme definido no segundo objeto e suas concretizações,

**[0027]** A presente invenção apresenta como quinto objeto, o uso do carvão ativado magnético obtido pelo processo conforme definido no segundo objeto e em suas concretizações.

**[0028]** A presente invenção apresenta como sexto objeto, o uso do bio-óleo cru ou da fração de destilado de bio-óleo obtido a partir do processo, conforme definido no primeiro objeto e em suas concretizações.

**[0029]** A presente invenção apresenta como sétimo objeto, o uso do biocarvão obtido pelo processo, conforme definido no primeiro objeto e em suas concretizações.

**[0030]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**[0031]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0032]** A Figura 1 mostra o esquema geral de produção de biocarvão (BC), do bio-óleo cru (BOC) e dos carvões ativados magnéticos (CAFe, CANi e CACo) a partir do fruto não comestível da árvore denominada de Pau ferro (Pf), nome científico *Caesalpinia ferrea*.

**[0033]** A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (IV-FT) da fração destilada do bio-óleo cru (BOC) produzido a partir do processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro.

**[0034]** A Figura 3 mostra o cromatograma da amostra da fração destilada do bio-óleo cru (BOC) produzido a partir do processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro.

**[0035]** A Figura 4 mostra o termograma da fração destilada do bio-óleo cru (BOC) produzido a partir do processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro.

**[0036]** A Figura 5 mostra o espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração destilada do bio-óleo cru (BOC) produzido no processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro.

**[0037]** A Figura 6 mostra as curvas de análise termogravimétrica para TGA para a amostra de biocarvão (BC).

**[0038]** A Figura 7 mostra as curvas de saturação magnética dos três carvões ativados magnéticos, CAFe, CANi, CACo.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0039]** O presente pedido de patente refere-se à produção de biocarvão, bio-óleo cru, fração de destilado de bio-óleo cru e carvão ativado magnético a partir do fruto comestível da árvore denominada de Pau ferro, nome científico *Caesalpinia ferrea*, que é uma biomassa vegetal lignocelulósica. Para obtenção do carvão ativado magnético é necessária a preparação da mistura de biomassa vegetal lignocelulósica de dois reagentes ativantes na forma de sais cloretos metálicos: cloreto de zinco(II)/cloreto de ferro(III) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de níquel(II) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de cobalto(II).

**[0040]** A árvore Pau ferro é uma árvore tradicional do bioma Mata Atlântica e o seu fruto não comestível (biomassa vegetal residual) é uma espécie de vagem achatada de casca dura, marrom escuro que amadurecem no inverno e primavera. Parte dos frutos cai enquanto que uma boa parte ainda permanece na árvore, formando um banco de sementes aéreas. Essa árvore é usualmente utilizada para paisagismo, nesse contexto a presente invenção visa explorar um uso distinto dos frutos dessa árvore para obtenção de carvões biodegradáveis.

**[0041]** O biocarvão e os carvões ativados magnéticos produzidos pelo processo da presente invenção foram utilizados como materiais adsorventes de contaminantes orgânicos emergentes e/ou vestigiais (corantes, fármacos e fenóis de efluentes aquosos preparados em laboratório).

**[0042]** A obtenção dos produtos ocorre em um processo de única etapa, a pirólise em forno térmico de aço tubular vertical.

**[0043]** A fração destilada do bio-óleo cru produzido no presente invento apresentou propriedades físico-químicas muito semelhantes ao combustível óleo diesel comercial (Tabela 4) indicando esse material pode ser uma alternativa bastante econômica e de baixo custo como combustível líquido para motores à combustão ou utilizado em formulações com outros combustíveis automotores que apresentem propriedades físico-químicas similares.

**[0044]** O biocarvão produzido no presente invento apresentou um poder calorífico que possibilita o seu uso como combustível em queimadores e caldeiras

pesadas, sozinho ou em mistura com outros combustíveis sólidos. O biocarvão produzido apresentou estabilidade térmica suficiente para favorecer o uso desse material como fonte alternativa de combustível sólido para caldeiras, cozinha e aquecimento em casas e restaurantes.

**[0045]** Os carvões ativados magnéticos preparados na presente invenção apresentam excelentes propriedades, tais como alta área superficial específica, boas propriedades de adsorção, alta estabilidade, alta magnetização e microporosidade que tornam esses materiais excelentes para serem preparados em escala laboratorial (pequena escala) e/ou industrial (média ou grande escala) e em condições de serem utilizados no tratamento de efluentes aquosos industriais e na descoloração de águas potáveis para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes e/ou vestigiais tais como corantes, fármacos, hormônios, fenóis, pesticidas e compostos orgânicos utilizados no preparo de produtos de cuidados e higiene pessoal, retardantes de chamas, entre outros, e/ou contaminantes inorgânicos como cátions metálicos e ânions inorgânicos. Além disso, esses materiais também podem ser aplicados em processos catalíticos, como semicondutores ou em processos de purificação e separação de gases como CO<sub>2</sub> presentes em plantas industriais.

**[0046]** Os carvões ativados magnéticos desenvolvidos na presente invenção são obtidos a partir da mistura de proporções definidas em massa do fruto não comestível da árvore denominada de Pau ferro, nome científico *Caesalpinia ferrea* (biomassa vegetal), fruto sem valor agregado, com dois agentes ativantes na forma de sais cloretos metálicos: cloreto de zinco(II)/cloreto de ferro(III) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de níquel(II) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de cobalto(II). A mistura da biomassa vegetal lignocelulósica com os reagentes ativantes é realizada em uma proporção definida por agitação mecânica resultando na formação de uma pasta espessa e de aspecto homogêneo onde o sal metálico encontra-se bem disperso na biomassa vegetal. Ainda, a biomassa vegetal utilizada na presente invenção foi a *Caesalpinia férrea*, porém, toda e qualquer tipo de biomassa de origem

animal ou vegetal (lignocelulose) poderia ser utilizada. Como exemplos, têm-se: semente de abacate, semente e casca de mamão, casca de banana, semente de noz pecan, casca e serragem de acácia negra, semente de uva, serragem de eucaliptos, casca e fibra de coco, casca e fibra de laranja, entre outros.

**[0047]** A metodologia possibilita ainda a redução das quantidades dos materiais precursores, biomassa vegetal e agentes ativantes, para uma escala de laboratório bem como proporciona facilidade de manuseio e de preparo da pasta; a pasta pode ser preparada de forma rápida em qualquer quantidade ou proporção em massa dos componentes precursores. A obtenção conjunta do biocarvão e bio-óleo ou dos carvões ativados magnéticos ocorre durante a etapa de pirólise (carbonização térmica e ativação química) no forno térmico de aço tubular vertical em uma única etapa de pirólise.

**[0048]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta o processo de obtenção de biocarvão e de bio-óleo cru que compreende as etapas de:

- a) trituração, moagem, peneiração, pesagem e inserção da biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* em um tubo de aço inox;
- b) processo de pirólise em que a dita biomassa vegetal é colocada em um tubo de aço inox em um forno térmico tubular vertical;
- c) processo de purificação em que o biocarvão é obtido por peneiração, o bio-óleo cru é obtido por decantação, a fração de destilado de bio-óleo cru é obtida por destilação simples na faixa de temperatura de 55 a 160°C.

**[0049]** Em uma concretização do processo, a dita biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* compreende todo tipo de material natural de composição orgânica, oriunda de resíduos agrodomésticos ou agroindustriais ou de cultivares, como madeiras e serragens, capim, sementes, cascas, raízes, frutos não comestíveis, plâncton. Como, por exemplo, a semente noz pecan, semente de abacate, semente e casca de mamão, casca de banana, casca e serragem de acácia negra, semente de uva, serragem de eucaliptus, casca e fibra de coco, casca e fibra de laranja, entre outros e a combinação destes

todos. Portanto, todo o tipo de material natural de composição orgânica pode ser utilizado para a conversão energética e preparação de novos carvões ativados.

**[0050]** Em uma concretização do processo, a dita biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* é proveniente do fruto não comestível da árvore *Caesalpinia férrea*.

**[0051]** Em uma concretização do processo, na etapa (a) a peneiração é em peneira granulométrica de 200 mesh para a obtenção de um pó ou farinha de partículas de 75 µm.

**[0052]** Em uma concretização do processo, a etapa (b) ocorre a uma temperatura de 500 a 700°C por um período de 90 a 150 minutos, sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min e compreende ainda uma etapa de resfriamento em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min por um período de 45 a 90 minutos.

**[0053]** Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta o processo de obtenção de carvão ativado magnético caracterizado por compreender as etapas:

- (a) trituração, moagem e peneiração de biomassa vegetal lignocelulósica;
- b) adição da biomassa vegetal lignocelulósica à dois sais cloretos metálicos em proporções definidas em uma proporção em massa (m/m/m) de 1:1:1 e quantidade suficiente de água destilada;
- c) agitação manual da mistura das etapas (a) e (b) para a obtenção de uma pasta espessa e homogênea;
- d) secagem da pasta formada na etapa (c);
- e) processo de pirólise da pasta colocada em um tubo de aço inox o qual é inserido em um forno térmico tubular vertical;
- f) lixiviação do carvão ativado magnético formado na etapa (e)
- g) filtragem e lavagem do carvão ativado magnético;
- h) secagem do carvão ativado magnético; e,
- i) peneiração do carvão ativado magnético.

**[0054]** Em uma concretização do processo de obtenção de carvão ativado magnético, os ditos sais cloretos metálicos são selecionados do grupo consistindo de: cloreto de zinco(II), cloreto de ferro(III), cloreto de níquel(II), cloreto de cobalto(II) ou uma combinação destes.

**[0055]** Em uma concretização do processo de obtenção de carvão ativado magnético, a biomassa vegetal lignocelulósica da etapa (a) ser proveniente do fruto não comestível da árvore *Caesalpinia ferrea* e as partículas peneiradas terem 75 µm (micrômetros).

**[0056]** Em uma concretização do processo de obtenção de carvão ativado magnético, a etapa de secagem (d) ocorre em estufa à 80 a 90°C por 6 a 15 horas.

**[0057]** Em uma concretização do processo de obtenção de carvão ativado magnético, a pirólise da pasta da etapa (e) ocorre à temperatura de 500°C à 700°C por um período de 60 a 150 minutos sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min e compreende adicionalmente uma etapa de resfriamento de 60 a 75 minutos sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min.

**[0058]** Em uma concretização do processo de obtenção de carvão ativado magnético, a lixiviação dos carvões ativados magnéticos da etapa (f) é realizada com HCl 0,2 a 1,0 mol/L sob agitação magnética por um período de 2 a 4 horas; a filtração e a lavagem do carvão ativado magnético da etapa (g) ocorre com água destilada até o pH da água destilada e a secagem do carvão ativado magnetizado da etapa (h) ocorre a uma temperatura de 90 a 110°C por 6 a 15 horas.

**[0059]** Em uma concretização do processo de obtenção de carvão ativado magnético, a peneiração do carvão ativado magnético da etapa (i) ocorre em peneira de  $\leq 75 \mu\text{m}$ .

**[0060]** Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o carvão ativado magnético obtido pelo processo, conforme descrito no segundo objeto e suas concretizações, que compreende:

- pelo menos uma biomassa vegetal lignocelulósica; e,
- pelo menos dois sais inorgânicos metálicos solúveis selecionados do grupo consistindo de: cloreto de zinco(II), cloreto de ferro(III), cloreto de níquel(II) ou cloreto de cobalto(II) ou uma combinação destes.

**[0061]** Em uma concretização, o dito carvão magnético possui uma porosidade na faixa de 0 – 2 nm, preferencialmente de 1,2 nm.

**[0062]** Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso do carvão ativado magnético obtido pelo processo, conforme definido no segundo objeto e suas concretizações, como material adsorvente de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos emergentes e/ou vestigiais presentes (em soluções preparadas a partir de um reagente com alto grau de pureza – usualmente acima de 98 a 99% de pureza – na forma sólida ou líquida, comprado no comércio local) ou em águas potáveis naturais em que os ditos contaminantes e orgânicos e/ou inorgânicos emergentes são cátions metálicos, ânions inorgânicos corantes, fármacos, fenóis, pesticidas, hormônios, cosméticos, cátions metálicos.

**[0063]** Em um quinto objeto, a presente invenção apresenta o uso do carvão ativado magnético obtido pelo processo conforme definido no segundo objeto e em suas concretizações, para tratamento de água, efluentes aquosos e processos de separação e purificação de gases como CO<sub>2</sub> e gases tóxicos industriais em plantas industriais.

**[0064]** Em uma concretização do uso, compreende-se pelos gases tóxicos industriais serem Ácido clorídrico (HCl), Ácido Fluorídrico (HF), Amônia (NH<sub>3</sub>), Arsina (AsH<sub>3</sub>), Bromo (Br<sub>2</sub>), Cianeto de Hidrogênio (HCN), Diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Dióxido de Cloro (ClO<sub>2</sub>), Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>), Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), Fosfina (PH<sub>3</sub>), Flúor (F<sub>2</sub>), Gás Cloro (Cl<sub>2</sub>), Metil mercaptana (CH<sub>3</sub>SH), Monóxido de Carbono (CO), Óxido de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), Óxido nítrico (NO), Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S).

**[0065]** Em um sexto objeto, a presente invenção apresenta o uso do bio-óleo cru ou da fração de destilado de bio-óleo obtido a partir do processo, conforme



definido no primeiro objeto e em suas concretizações, como combustível líquido para motores à combustão ou utilizado em composições de outros combustíveis automotores.

**[0066]** Em um sétimo objeto, a presente invenção apresenta o uso do biocarvão obtido pelo processo, conforme definido no primeiro objeto e em suas concretizações como combustível em queimadores e caldeiras pesadas, puro ou em mistura com outros combustíveis sólidos, fonte alternativa de combustível sólido para caldeiras, cozinha e aquecimento em casas e restaurantes.

**[0067]** A invenção é vantajosa por apresentar um processo que utiliza a técnica de pirólise que se destaca grandes quantidades de biocarvão, carvão ativado e de bio-óleo com alto valor agregado a partir do controle de parâmetros importantes que afetam o processo global de pirólise tais como taxa de aquecimento, fluxo de gases, temperatura entre outros. Além disso, o processo possibilita a redução das quantidades dos materiais precursores: biomassa vegetal e agentes ativantes. O biocarvão obtido por esse processo apresenta baixo conteúdo de resíduos e baixa quantidade de nitrogênio o que resulta em baixa quantidade de emissão de  $\text{NO}_x$  durante o processo de combustão.

### **Exemplos**

**[0068]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

#### **Exemplo 1: Obtenção de biocarvão e bio-óleo cru**

**[0069]** Como apresentado na Figura 1, uma quantidade 300,0 gramas do fruto não comestível da árvore Pau ferro, nome científico *Caesalpinia ferrea* (biomassa vegetal) após ser triturado, moído e peneirado chegando a dimensões menores ou iguais a 75  $\mu\text{m}$  (micrômetros) foram colocados no interior de um tubo de aço inox, o qual foi inserido em um forno térmico tubular vertical para pirólise completa da pasta (carbonização térmica). O processo de

pirólise para obtenção do biocarvão e do bio-óleo cru foi realizada à temperatura de 600°C por 120 minutos. O biocarvão peneirado em peneira ASTM de 200 mesh para redução das dimensões abaixo 75 µm (micrômetros). O bio-óleo cru foi recolhido em um funil de decantação onde fase orgânica (escura) foi separada da fase aquosa (clara) por decantação. A fração destilada do bio-óleo cru foi obtida por destilação simples na faixa de temperatura de 55 a 160°C.

### **Exemplo 2. Processo de obtenção do carvão ativado magnético**

**[0070]** Como apresentado na Figura 1, uma quantidade de 75,0 gramas do fruto não comestível da árvore Pau ferro, nome científico *Caesalpinia ferrea* (biomassa vegetal) com dimensões menores ou iguais a 75 µm (micrômetros) foi misturada com dois sais cloretos metálicos: cloreto de zinco(II)/cloreto de ferro(III) ( $ZnCl_2/FeCl_3$ ) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de níquel(II) ( $ZnCl_2/NiCl_2$ ) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de cobalto(II) ( $ZnCl_2/CoCl_2$ ), considerando as seguintes proporções em massa 1:1:1 (m/m/m) de biomassa vegetal : cloreto de zinco(II) : cloreto de ferro(III) ou cloreto de níquel(II) ou cloreto de cobalto(II) e adição de água destilada suficiente até formar uma pasta espessa e homogênea. A pasta foi colocada no interior de um tubo reator de aço inox, o qual foi inserido em um forno térmico tubular vertical para pirólise completa da pasta (carbonização térmica e ativação química). O processo de pirólise para obtenção do carvão ativado magnético foi realizado à temperatura de 600°C por 120 minutos seguido de resfriamento do sistema reacional depois do processo de pirólise por 60 minutos sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL/min. . O carvão ativado magnético pirolisado foi lixiviado com HCl 0,5 mol/L durante uma hora utilizando um agitador mecânico horizontal para completar o processo de ativação química, filtrado e lavado com água destilada até o pH da água destilada. Finalmente, o carvão ativado magnético foi seco à 105°C por 24 horas e peneirado em peneira ASTM de 200 mesh para redução das dimensões abaixo 75 µm (micrômetros).

### **Exemplo 3. Caracterização dos produtos**

**[0071]** O espectro de IV-FT apresentado na Figura 2 mostra vários grupos funcionais presentes na fração destilada do bio-óleo cru oriundo do processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro. O espectro mostrou que as bandas de absorção em 1713,42, 1457,07, 1377,12 e 727,90  $\text{cm}^{-1}$  são características da lignocelulose e são consistentes com o espectro da madeira. As bandas de absorção em torno de 2850 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração simétrica e assimétrica de ligações C-H saturadas. A banda a 1713,42  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à vibração de estiramento de C=O. A banda de absorção a 1457,02  $\text{cm}^{-1}$  está associada com a deformação assimétrica dos grupos CH metila e metoxila.

**[0072]** O cromatograma da fração destilada do bio-óleo cru produzido a partir da pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro apresentado na Figura 3 fornece informações sobre vários tipos de compostos orgânicos presentes na sua composição química. A amostra da fração destilada do bio-óleo cru foi analisada por CG-EM e os principais resultados estão descritos na Tabela 1. Foram determinados ao redor de 57 picos, mas foram sugeridos 40 compostos (apenas picos grandes) daqueles que estavam nos limites de detecção. Os compostos foram identificados após uma análise detalhada dos cromatogramas combinando os espectros EM de cada pico com a biblioteca (mais de 90% de correspondência). Utilizou-se uma mistura de padrões de hidrocarbonetos lineares e o seu tempo de retenção foi comparado com a biblioteca do dispositivo (NIST & Wiley, versão 2014). A amostra da fração destilada do bio-óleo obtida no processo de pirólise indica que a sua fase orgânica é composta principalmente de cetonas e hidrocarbonetos com pequenas quantidades de álcoois, éteres e fenóis. Os compostos mais significativos no bio-óleo são ácidos carboxílicos tais como hexadecanoico, octadecenoico, tetradecanoico, entre outros, que apresentam uma composição relativa combinada de 37%.

**Tabela 1.** Principais compostos presentes na fração destilada do bio-óleo cru produzido a partir do processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro.

<b>Nº</b>	<b>Nome dos Compostos</b>	<b>Fórmulas</b>	<b>Tempo de Retenção</b>
1	Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,17
2	Glicero-galacto-heptose	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	31,55
3	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	9,15
4	2-Deceno	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	9,32
5	Indenona, hexahidro	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	50,34
6	Octanona	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	48,77
7	Benzeno, 2-propenil- (2-propenilbenzeno)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	9,82
8	Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	10,17
9	1,3-Propanoditiol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	10,30
10	1H-Indeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	10,40
11	Butilbenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	10,52
12	1H-Indole, 2,6-dimetil	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N	10,72
13	2,2-dietoxietanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	11,30
14	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	11,70
15	3-Undeceno	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	12,05
16	1-Metil-naftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	12,66
17	2,4-dietoxietanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	12,95
18	1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	13,25
19	1-Metilbutilbenzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	13,35
20	Azuleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	13,75
21	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	14,15
22	6-Dodeceno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	14,25
23	3-Dodeceno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	14,50
24	Pentilbenzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	15,00
25	Hexilbenzeno	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	15,55

26	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	15,50
27	1-Metilpentilbenzeno	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	15,70
28	1-Metilnaftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	16,35
29	1-Dodecanol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	16,40
30	Pentanona	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	16,47
31	Hexanona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	16,57
32	Ácido 3-etoxipropiônico	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	35,00
33	Ácido hexadecanóico, metiléster	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	16,85
34	Tiodeceno	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	16,95
35	1,2,3,4-Tetrahidrononilnaftaleno	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	32,30
36	1-Heptadeceno	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	22,10
37	Octanona	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	23,33
38	Ciclohexenil, etanona	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	30,55
39	2,2-Dietoxietanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	30,72
40	2,2-Dietoxietanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	31,11

[0073] De acordo com a análise por GC-EM apresentada na Tabela 2, alcanos C9-C14, alcenos, hidrocarbonetos alicíclicos e aromáticos estão presentes na amostra. Os hidrocarbonetos com C9-C14 são predominantes na amostra, ou seja, 28% sem qualquer tratamento de melhoramento ou catalisador.

**Tabela 2.** Principais hidrocarbonetos presentes na fração destilada do bio-óleo cru produzido a partir do processo de pirólise do fruto não comestível da árvore Pau ferro.

Nº	Nome dos compostos	Fórmulas	Tempo de retenção
1	Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8.17
2	Benzeno, 2-propenil- (2-propenilbenzeno)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	9.82
3	Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	10.17

4	Undecano	$C_{11}H_{24}$	11.65
5	5-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	11.80
6	3-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	13.90
7	3-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	14.05
8	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	14.15
9	3-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	14.25
10	3-Dodeceneo	$C_{12}H_{24}$	14.50
11	2-Trideceno	$C_{13}H_{26}$	16.30
12	Tridecano	$C_{13}H_{28}$	16.45
13	3-Trideceno	$C_{13}H_{26}$	16.55
14	3-Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	18.50
15	Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	18.65

**[0074]** A Figura 4 mostra um termograma da fração destilada do fruto não comestível da árvore Pau ferro apresentou estabilidade térmica entre 280–300°C. A estabilidade térmica pode ser observada na temperatura de ebulição total que vai de 280 a 300°C. Outro aspecto importante observado na fração destilada do bio-óleo cru é o baixo teor de resíduos (2,01%). A análise TGA da fração destilada do bio-óleo cru mostra que o resíduo do processo apresenta um baixo valor devido a uma quantidade baixa de compostos orgânicos altamente reativos e outras espécies pesadas que não queimam 100%. A fração destilada do bio-óleo cru contém alto conteúdo volátil, quantidade muito pequena de cinzas e de outros componentes como enxofre e alto teor de carbono.

**[0075]** A análise de RMN-<sup>1</sup>H da fração destilada do bio-óleo cru apresentada na Figura 5 foi realizada para fornecer informações complementares ao espectro de IV-FT em relação à presença de grupos orgânicos funcionais. A Figura 5 mostra o espectro de RMN-<sup>1</sup>H do bio-óleo obtido a partir do processo de pirólise. Os picos mostram a presença de muitos grupos como

hidrocarbonetos (picos CH aromáticos) 5 a 8 ppm, hidrogênios ligados a carbonos oxigenados (CH - O) entre 5 e 6 ppm e hidrogênios carbonos vizinhos na região de 1,9 a 2,9 ppm. Os picos intensos entre 1 e 1,5 são hidrogênios alifáticos típicos, enquanto certa quantidade de fenóis também indicam estar presentes, como pode ser visto no pico em 6 ppm. Os dados de RMN-<sup>1</sup>H (sinais na região de 0 a 8) confirmam a presença de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

**[0076]** A Figura 6 mostra as curvas de análise termogravimétrica para TGA para a amostra do biocarvão (BC). A perda total do biocarvão está na faixa de 70,10 à 80,20%. O aumento na temperatura total de decomposição que vai de 100 a 900°C mostra que o biocarvão obtido do fruto não comestível da árvore Pau ferro tem estabilidade térmica suficiente, o que favorece o uso desse material como combustível para caldeiras. Um outro aspecto importante é que o biocarvão apresenta baixo conteúdo de resíduos (1,90%).

**[0077]** A Figura 7 apresenta as curvas de saturação magnética dos três carvões ativados magnéticos, CAFe, CANi e CACo. O perfil das curvas de histerese indica que os três carvões ativados apresentam natureza magnética. A figura inserida mostra que os três materiais magnéticos apresentam remanescência, pois suas curvas de histerese não passam pela origem, comportamento esse, indicativo de que os três materiais apresentam regiões paramagnéticas capazes de serem imantadas. Os resultados das curvas de magnetização indicaram que os carvões ativados CAFe, CANi e CACo apresentaram índices de coercitividade alta ( $H_c = 59, 85 \text{ e } 73 \text{ Oe}$ ) e de remanescência ( $M_r = 0,055, 0,090 \text{ e } 0,051 \text{ emu g}^{-1}$ ), sugerindo que os carvões ativados apresentam comportamento ferromagnético ou superparamagnético. Esse comportamento pode ser atribuído à incapacidade do campo magnético do equipamento em orientar completamente os *spins* dos átomos do cátion metálico com propriedades magnéticas disperso no carvão ativado. Portanto, não foi possível nas condições experimentais conseguir realizar uma saturação de magnetização para os três carvões ativados

altamente magnéticos. No entanto, os resultados de coercitividade indicam que o carvão ativado CAFe é o material mais fácil de magnetizar. Um aspecto importante é que uma magnetização de  $2 \text{ emu g}^{-1}$  é suficiente para que se faça uma separação magnética de um material adsorvente em contato com a solução do adsorvato.

**[0078]** O rendimento de bio-óleo, conteúdo de água, biocarvão e gases não condensáveis durante o processo de pirólise está apresentado na Tabela 3. Os gases não-condensáveis aumentaram de 21 para 36% com aumento da temperatura de 500 para 700°C, principalmente devido à decomposição secundária dos vapores da pirólise e do biocarvão a temperaturas mais altas. Também pode ser observado que o rendimento de bio-óleo aumentou com o aumento da temperatura chegando a um rendimento máximo de 37% à 700°C. Os parâmetros que tem um efeito significativo na pirólise da biomassa celulósica são a temperatura e a taxa de aquecimento. Os resultados indicam que a temperatura de pirólise a 700°C e a taxa de aquecimento de 10 °C/min são os parâmetros mais adequados para o rendimento máximo de bio-óleo em torno de 37%.

**Tabela 3.** Valores percentuais dos diferentes frações, sólida, líquida e gasosa, obtidas a partir do processo de pirólise da biomassa vegetal in natura.

Nº	Amostra (em gramas)	Temperatura (°C)	Biocarvão (%)	Bio-óleo cru (%)	Gases (%)	Fração aquosa (%)
1	300	500	38	30	21	11
2	300	600	30	36	24	10
3	300	700	27	37	36	11

**[0079]** A Tabela 4 apresenta os valores comparativos de importantes propriedades físico-químicas apresentadas pela fração destilada do bio-óleo cru com um combustível óleo diesel comercial. Esses parâmetros determinam principalmente a distribuição do diâmetro da gota emitida pelo bocal do injetor



afetando a vaporização do combustível, a ignição e a combustão. A entalpia de combustão ou o poder calorífico de um combustível é a quantidade de calor produzida quando o combustível é completamente queimado. O poder calorífico da fração destilada do bio-óleo cru ( $41,1 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) foi muito próximo ao do combustível óleo diesel comercial ( $44,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), como mostra a Tabela 3. Considerando que há 28% de hidrocarbonetos na fração destilada do bio-óleo cru, o poder calorífico da fração destilada do bio-óleo cru pode ser considerado muito próximo ao poder calorífico encontrado no óleo diesel. O tamanho das gotículas do spray produzido aumenta com a viscosidade e a densidade do líquido. A densidade, a viscosidade e o ponto de fulgor entre a fração destilada do bio-óleo cru e o combustível óleo diesel comercial foram muito semelhantes. O ponto de congelamento dos combustíveis diesel pode variar de  $-8$  a  $-18^\circ\text{C}$ , e, de acordo a análise laboratorial, o ponto de congelamento dos combustíveis diesel foi de  $-10^\circ\text{C}$  e o da fração destilada do bio-óleo cru BCO foi  $-38^\circ\text{C}$ . O pH medido de 5,1 demonstra a natureza ácida do bio-óleo cru devido principalmente a presença de diferentes ácidos orgânicos.

**Tabela 4.** Valores comparativos de importantes propriedades físico-químicas apresentadas pela fração destilada do bio-óleo cru e do combustível óleo diesel comercial.

Propriedades físico-químicas	Bio-óleo cru	Óleo diesel
Poder calorífico ( $\text{MJ kg}^{-1}$ )	41,1	44,8
Ponto de congelamento ( $^\circ\text{C}$ )	-38	-10
Ponto de fulgor ( $^\circ\text{C}$ )	65	63
Densidade ( $\text{g mL}^{-1}$ ) à $25^\circ\text{C}$	0,821	0,822
Viscosidade ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) à $25^\circ\text{C}$	0,861	0,856
pH	5,1	-

**[0080]** Os resultados obtidos a partir da análise elementar para a biomassa vegetal do fruto não comestível da árvore Pau ferro na forma de pó (*in natura*), para o biocarvão e para os três carvões ativados magnéticos são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Composição elementar da biomassa vegetal *in natura*, do biocarvão e dos carvões ativados de alta magnetização.

<b>Carvões ativados</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
Biomassa vegetal <i>in natura</i>	44,95	5,45	0,97
Biocarvão	78,14	2,03	1,67
CANi	63,19	3,33	2,08
CAFe	64,19	3,24	1,94
CACo	57,52	4,02	1,89

**[0081]** Comparando os resultados com o a biomassa vegetal residual, o biocarvão e os três carvões ativados magnéticos sintetizados exibiram uma quantidade elevada em carbono e pequena quantidade de hidrogênio e nitrogênio. Inicialmente, a biomassa vegetal *in natura* exibiu 44,95% em carbono, 5,45% em hidrogênio e 0,97% em nitrogênio. No entanto, após o processo de pirólise (carbonização e ativação química) no forno térmico de aço tubular convencional à 700°C e ao tratamento de lixiviação parcial com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, o teor de carbono aumentou para 57,52 - 78,14%, o teor de nitrogênio aumentou para 1,67 – 2,08% enquanto que o teor de hidrogênio diminuiu para 2,03 – 4,02%, respectivamente, no biocarvão e nos carvões ativados magnéticos. Esses resultados indicam que o processo de pirólise (carbonização e ativação química) tem influência significativa na composição elementar do biocarvão e dos carvões ativados magnéticos enquanto que a mudança do cátion metálico teve influência pouco significativa na composição elementar dos carvões ativados magnéticos.

**[0082]** Os parâmetros de textura do biocarvão e dos carvões ativados magnéticos produzidos no processo de pirólise em forno térmico de aço tubular convencional indicaram que os quatro materiais apresentaram uma alta área superficial específica e microporosidade são mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Propriedades texturais do biocarvão e dos carvões ativados magnéticos.

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>p</sub> (nm)</b>
BC	9.0 ± 0.7	1,2
CANi	312 ± 6	1,2
CAFe	1087 ± 10	1,2
CACo	1234 ± 10	1,2

**[0083]** As áreas específicas foram estimadas usando o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição de tamanho de poros usando o método DFT (Teoria da Densidade Funcional). Os diâmetros médios dos poros ( $D_p$ ) confirmam que o biocarvão e os três carvões ativados magnéticos são essencialmente microporosos com valores de  $D_p \approx 1.2 \text{ nm}$ . Os valores de área superficial específicos obtidos para os carvões ativados magnéticos CAFe e CANi são bem mais altos do que os valores encontrados na literatura incluindo no documento BR10201603035 cuja área superficial máxima foi de  $515 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**[0084]** O poder calorífico do biocarvão foi de  $27,080 \text{ MJ kg}^{-1}$  podendo assim ser usado como combustível em queimadores e caldeiras pesadas, sozinho ou em mistura, com outros combustíveis sólidos bem como ser uma boa fonte alternativa como combustível sólido para a cozinha e aquecimento em casas e restaurantes. A baixa quantidade de nitrogênio no biocarvão também resulta em baixa quantidade de emissão de  $\text{NO}_x$  durante o processo de combustão.

#### **Exemplo 4. Teste de adsorção**

**[0085]** O biocarvão e os três carvões ativados magnéticos preparados em forno térmico de aço tubular vertical, CAFe, CANi e CACo, foram aplicados em um teste de remoção de compostos orgânicos emergentes e/ou vestigiais como corantes, fármacos e fenóis que podem estar presentes em efluentes aquosos. A Tabela 7 apresenta os testes de remoção de dois corantes (um catiônico e um aniônico), dois fármacos e dois fenóis. Os resultados obtidos indicam que o biocarvão e os três carvões ativados magnéticos apresentam de média para alta capacidade de remoção dos contaminantes orgânicos emergentes, fazendo desses materiais excelentes candidatos para serem aplicados como adsorventes em sistemas de tratamentos de água e de efluentes industriais.

**Tabela 7.** Resultados dos testes de influência da temperatura no rendimento do processo de pirólise da biomassa vegetal *in natura*, fruto não comestível da árvore Pau ferro.

Quantidade adsorvida $q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
---

	<b>Biocarvão</b>	<b>CANi</b>	<b>CAFe</b>	<b>CACo</b>
<b>Captopril 212 nm</b>	16,7	2,0	49,3	116,3
<b>Diclofenaco 275 nm</b>	84,9	88,9	92,3	92,2
<b>1- naftol 290 nm</b>	48,1	49,9	51	51,1
<b>2- naftol 327 nm</b>	23,1	25,1	25,5	25,4
<b>Vermelho do congo 500 nm</b>	27,1	27,9	28,9	28,7
<b>Azul de metileno 660 nm</b>	216,7	307,3	530,7	544,5

**[0086]** Para a realização do teste de adsorção, foram utilizadas soluções de partida de concentração 500 ppm para os dois corantes, catiônico e aniônico, e soluções de concentração de 200 ppm para os dois fenóis e os dois fármacos utilizados. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e ajustadas para pH 7,0 com HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L utilizando um peagômetro ou pHmetro (Metrohm). Em seguida, 20 mL de cada uma dessas soluções de partida foi colocada em um tubo de polietileno do tipo Falcon contendo ao redor de 100 mg (pesados em balança analítica) de cada um dos materiais adsorventes preparados (Biocarvão, CANi, CAFe, CACo). Os tubos Falcon foram dispostos horizontalmente dentro de um agitador termostatizado (fabricante De Léo, Brasil) à 25 °C e foram agitados por 4 horas a uma velocidade de 120 batidas horizontais por minuto. Após, a fase sólida contendo o material adsorvente com o adsorbato adsorvido (contaminante orgânico emergente utilizado) e a fase líquida ou sobrenadante foram separados por centrifugação, Tanto as soluções de partida como as soluções sobrenadantes resultantes dos processos de adsorção foram diluídas com água destilada (pH 7,0) nas seguintes proporções antes das leituras em um espectrofotômetro T90 p PG Instruments levando em consideração o comprimento de onda de máxima adsorção para cada um contaminantes orgânicos emergentes utilizados: - soluções de partida: relação de diluição de 1 : 100; - sobrenadantes do biocarvão: relação de diluição de 1 : 10; - sobrenadantes dos carvões ativados CANi, CAFe e CaCo: relação de diluição de 1: 100.

**[0087]** A capacidade de sorção foi calculada como:

$$q_e = (C_o - C_f) V / m$$

Onde:

- $q_e$  é a capacidade de sorção dos contaminantes orgânicos emergentes adsorvidos pelo biocarvão ou pelos carvões ativados magnéticos (CANi, CAFe, CACo);
- $C_o$  é a concentração inicial em contato com o adsorvente sólido ( $\text{mg.L}^{-1}$ );
- $C_f$  é a concentração final do adsorbato ou do contaminante orgânico emergente utilizado depois do processo de adsorção ( $\text{mg.L}^{-1}$ );
- $m$  é a massa de adsorvente ( biocarvão ou carvão ativado magnético (g) e;
- $V$  é o volume ou a alíquota da solução do adsorbato ou contaminante orgânico emergente (L) introduzido no tubo de polietileno Falcon.

#### **Exemplo 5. Aplicação preferencial**

**[0088]** A utilização do biocarvão e dos três carvões ativados magnéticos (CAFe, CANi e CACo) obtidos pelo processo anteriormente descritos, como materiais adsorventes de contaminantes orgânicos emergentes e/ou vestigiais ou contaminantes inorgânicos, tais como corantes, fármacos, hormônios, fenóis, pesticidas, cátions metálicos e ânions inorgânicos entre outros, em sistemas de tratamento de águas e/ou efluentes aquosos, na descoloração de águas potáveis, processos de separação e purificação de gases como  $\text{CO}_2$  e gases tóxicos industriais em plantas industriais.

**[0089]** Na presente citação, os três carvões ativados magnéticos (CAFe, CANi e CACo) podem ser utilizados na separação e purificação do ar, de gases como  $\text{CO}_2$  e de gases tóxicos resultantes de processos industriais através de filtros, colunas de leito fixo ou processos físicos de condensação capilar. Alguns dos principais gases tóxicos industriais são: Acido clorídrico (HCl), Ácido Fluorídrico (HF), Amônia ( $\text{NH}_3$ ), Arsina ( $\text{AsH}_3$ ), Bromo ( $\text{Br}_2$ ), Cianeto de Hidrogênio (HCN), Diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ ), Dióxido de Enxofre ( $\text{SO}_2$ ), Dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), Fosfina

(PH<sub>3</sub>), Flúor (F<sub>2</sub>), Gás Cloro (Cl<sub>2</sub>), Metil mercaptana (CH<sub>3</sub>SH), Monóxido de Carbono (CO), Óxido de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), Óxido nítrico (NO), Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S).

**[0090]** Todos os materiais podem ser produzidos em grande escala e aplicados em escala de rotina ou trabalhos de campo em sistemas de tratamento de efluentes, na descoloração de mananciais aquíferos contaminados ou outras utilizações como as descritas no parágrafo acima.

**[0091]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

## **Reivindicações**

1. Processo de obtenção de biocarvão e de bio-óleo cru **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) trituração, moagem, peneiração, pesagem e inserção da biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* em um tubo de aço inox;

b) processo de pirólise em que a dita biomassa vegetal é colocada em um tubo de aço inox em um forno térmico tubular vertical;

c) processo de purificação em que o biocarvão é obtido por peneiração, o bio-óleo cru é obtido por decantação, a fração de destilado de bio-óleo cru é obtida por destilação simples.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela dita biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* compreender materiais naturais de composição orgânica, oriunda de resíduos agrodomésticos ou agroindustriais ou de cultivares, como madeiras e serragens, capim, sementes, cascas, raízes, frutos, plâncton, o fruto da árvore *Caesalpinia férrea*, a semente noz pecan, semente de abacate, semente e casca de mamão, casca de banana, casca e serragem de acácia negra, semente de uva, serragem de eucaliptus, casca e fibra de coco, casca e fibra de laranja, e a combinação destes.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pela dita biomassa vegetal lignocelulósica *in natura* ser proveniente do fruto da árvore *Caesalpinia ferrea*.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na etapa (a) a peneiração ser em peneira granulométrica de 200 mesh para a obtenção de um pó ou farinha de partículas de 75 µm.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa (b) ocorrer a uma temperatura de 500 a 700°C por um período de 90 a 150 minutos, sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min e compreender ainda uma etapa de resfriamento em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min por um período de 45 a 90 minutos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela destilação simples da etapa (c) ocorrer na faixa de temperatura de 55 a 160°C.

7. Processo de obtenção de carvão ativado magnético **caracterizado** por compreender as etapas:

a) trituração, moagem e peneiração de biomassa vegetal lignocelulósica;

b) adição da biomassa vegetal lignocelulósica à dois sais cloretos metálicos em proporções definidas em uma proporção em massa (m/m/m) de 1:1:1 e quantidade suficiente de água destilada;

c) agitação manual da mistura das etapas (a) e (b) para a obtenção de uma pasta espessa e homogênea;

d) secagem da pasta formada na etapa (c);

e) processo de pirólise da pasta colocada em um tubo de aço inox o qual é inserido em um forno térmico tubular vertical;

f) lixiviação do carvão ativado magnético formado na etapa (e);

g) filtração e lavagem do carvão ativado magnético;

h) secagem do carvão ativado magnético;

i) peneiração do carvão ativado magnético.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelos ditos sais cloretos metálicos serem selecionados do grupo consistindo de: cloreto de zinco(II)/cloreto de ferro(III) ( $ZnCl_2/FeCl_3$ ) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de níquel(II) ( $ZnCl_2/NiCl_2$ ) ou cloreto de zinco(II)/cloreto de cobalto(II) ( $ZnCl_2/CoCl_2$ ).

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela biomassa vegetal lignocelulósica da etapa (a) ser proveniente do fruto da árvore Pau ferro (*Caesalpinia ferrea*) e as partículas peneiradas terem 75 µm (micrômetros).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela etapa de secagem (d) ocorrer em estufa à 80 a 90°C por 10 a 15 horas.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela



pirólise da pasta da etapa (e) ocorrer à temperatura de 500°C à 700°C por um período de 90 a 150 minutos sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min.

12. Processo, de acordo a reivindicação 11, **caracterizado** por compreender o tempo total de pirólise ser de 60 a 150 minutos e uma etapa de resfriamento de 60 a 75 minutos sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 a 100 mL/min.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela lixiviação dos carvões ativados magnéticos da etapa (f) ser realizada com HCl 0,2 a 1,0 mol/L sob agitação magnética por um período de 2 a 4 horas.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela filtragem e lavagem dos carvões ativados magnéticos da etapa (g) ocorrer com água destilada até o pH da água destilada.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela secagem do carvão ativado magnetizado da etapa (h) ocorrer a uma temperatura de 90 a 110°C por 6 a 15 horas.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela peneiração do carvão ativado magnético da etapa (i) ocorrer em peneira de  $\leq 75 \mu\text{m}$ .

17. Carvão ativado magnético obtido pelo processo, conforme descrito em qualquer uma das reivindicações 1 a 16 **caracterizado** por compreender:

- pelo menos uma biomassa vegetal lignocelulósica; e,
- pelo menos dois sais inorgânicos metálicos solúveis selecionados do grupo consistindo de: cloreto de zinco(II), cloreto de ferro(III), cloreto de níquel(II) ou cloreto de cobalto(II) ou uma combinação destes.

18. Carvão ativado magnético, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** por possuir porosidade na faixa de 0-2 nm, preferencialmente de 1,2 nm.

19. Uso do carvão ativado magnético obtido pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 7 a 18, **caracterizado** por ser

como material adsorvente de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos emergentes e/ou vestigiais presentes em águas ou aplicado na descoloração de soluções.

20. Uso, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelos ditos contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos serem cátions metálicos, ânions inorgânicos, corantes, fármacos, fenóis, pesticidas, hormônios, cosméticos.

21. Uso do carvão ativado magnético obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 15, **caracterizado** por ser para tratamento de água, efluentes aquosos e processos de separação e purificação de gases como CO<sub>2</sub> e gases tóxicos industriais.

22. Uso, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelos gases tóxicos industriais compreenderem Ácido clorídrico (HCl), Ácido Fluorídrico (HF), Amônia (NH<sub>3</sub>), Arsina (AsH<sub>3</sub>), Bromo (Br<sub>2</sub>), Cianeto de Hidrogênio (HCN), Diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Dióxido de Cloro (ClO<sub>2</sub>), Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>), Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), Fosfina (PH<sub>3</sub>), Flúor (F<sub>2</sub>), Gás Cloro (Cl<sub>2</sub>), Metil mercaptana (CH<sub>3</sub>SH), Monóxido de Carbono (CO), Óxido de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), Óxido nítrico (NO), Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S).

23. Uso do bio-óleo cru ou da fração de destilado de bio-óleo obtido a partir do processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** por ser como combustível líquido para motores à combustão ou utilizado em composições de outros combustíveis automotores.

24. Uso do biocarvão obtido pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** por ser como combustível em queimadores e caldeiras pesadas, puro ou em mistura com outros combustíveis, para caldeiras, cozinha e aquecimento em casas e restaurantes.

**Figuras**

Figura 1

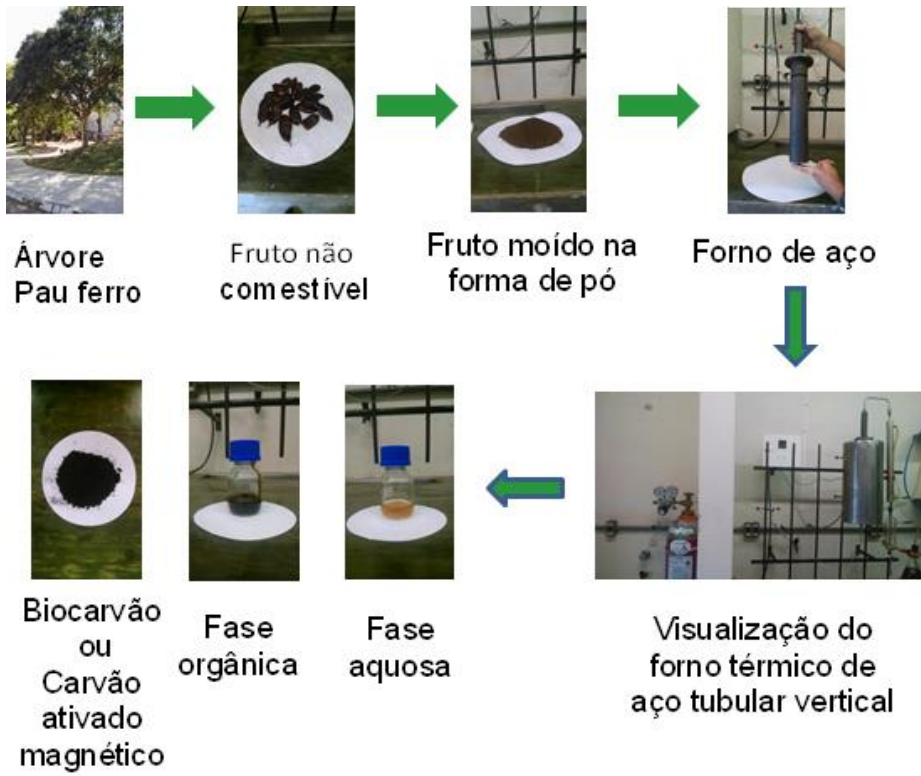


Figura 2

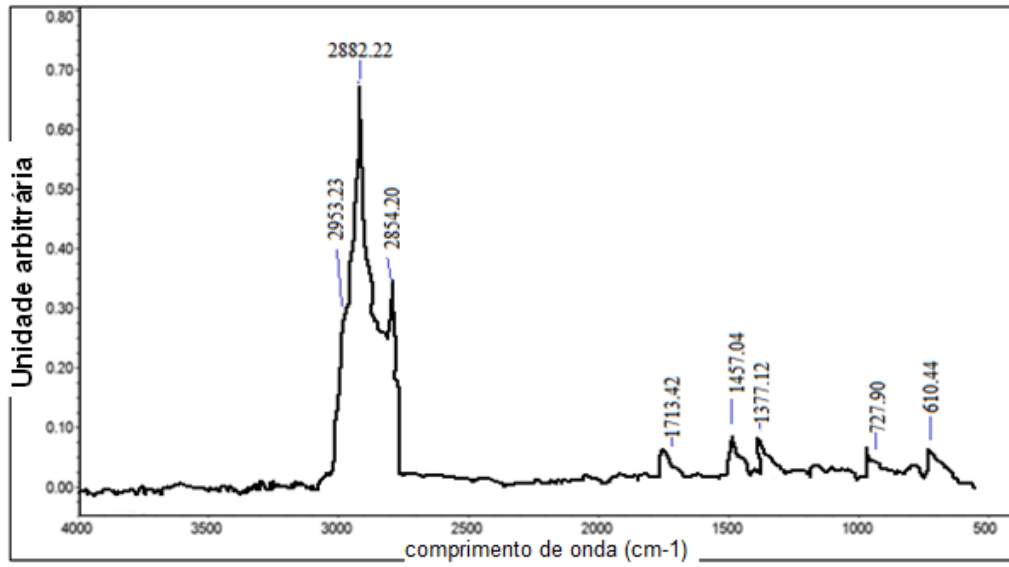


Figura 3

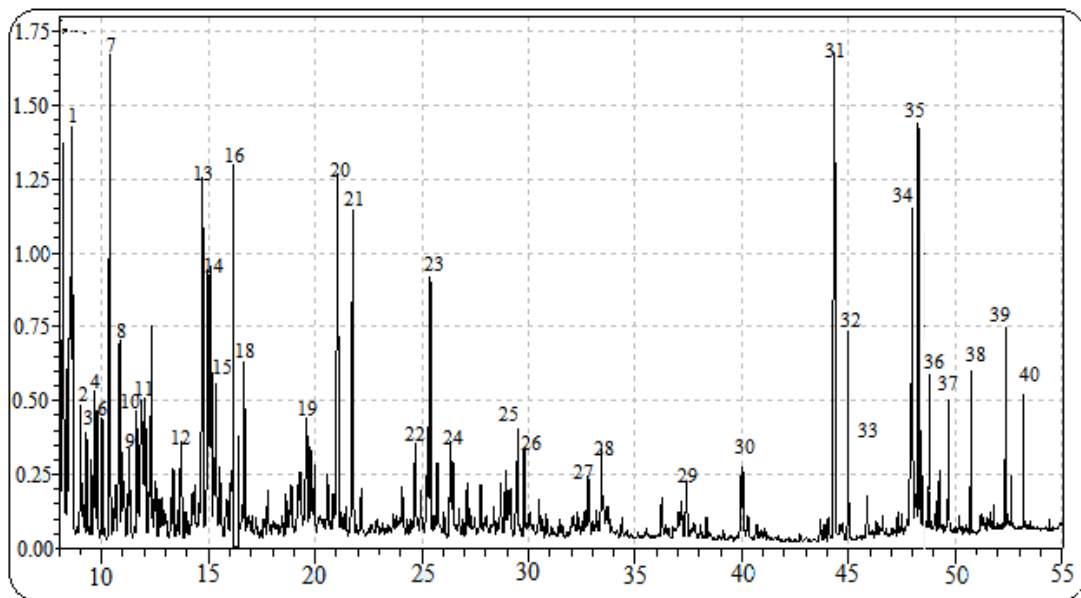


Figura 4

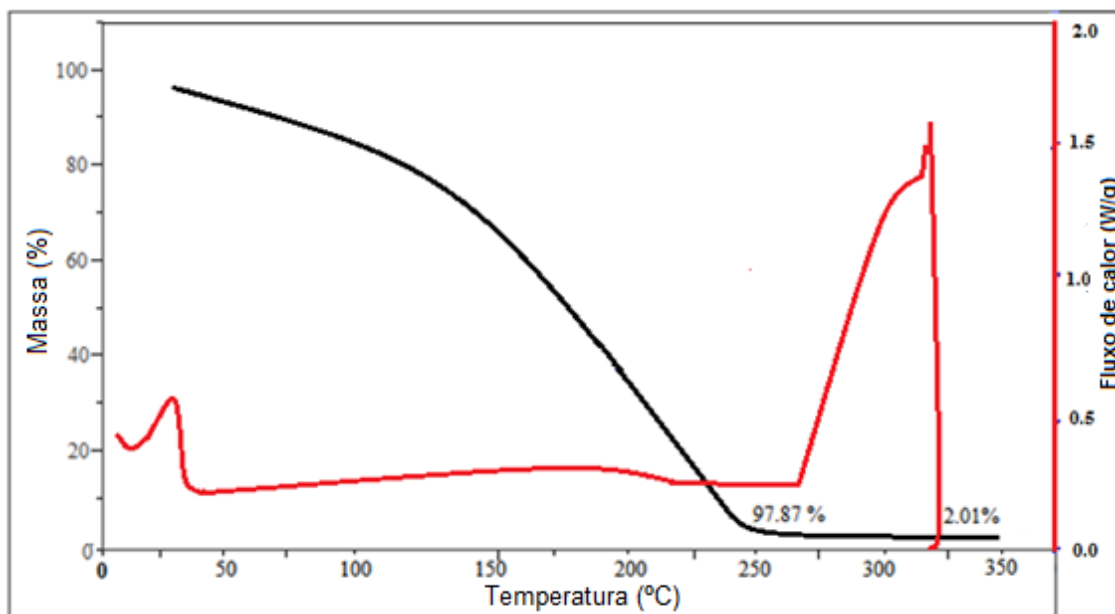


Figura 5

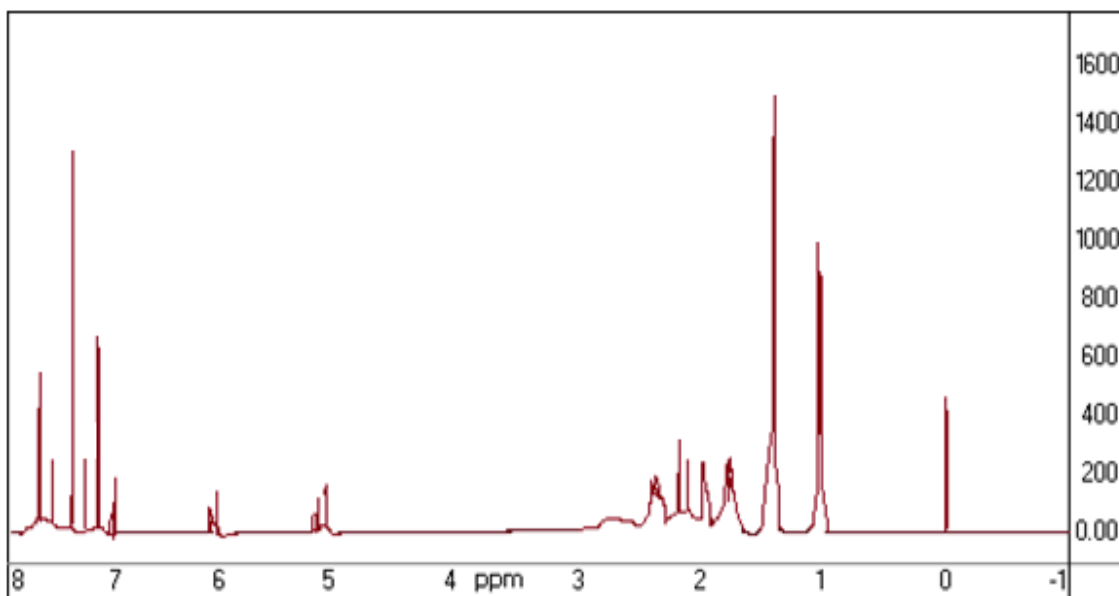


Figura 6

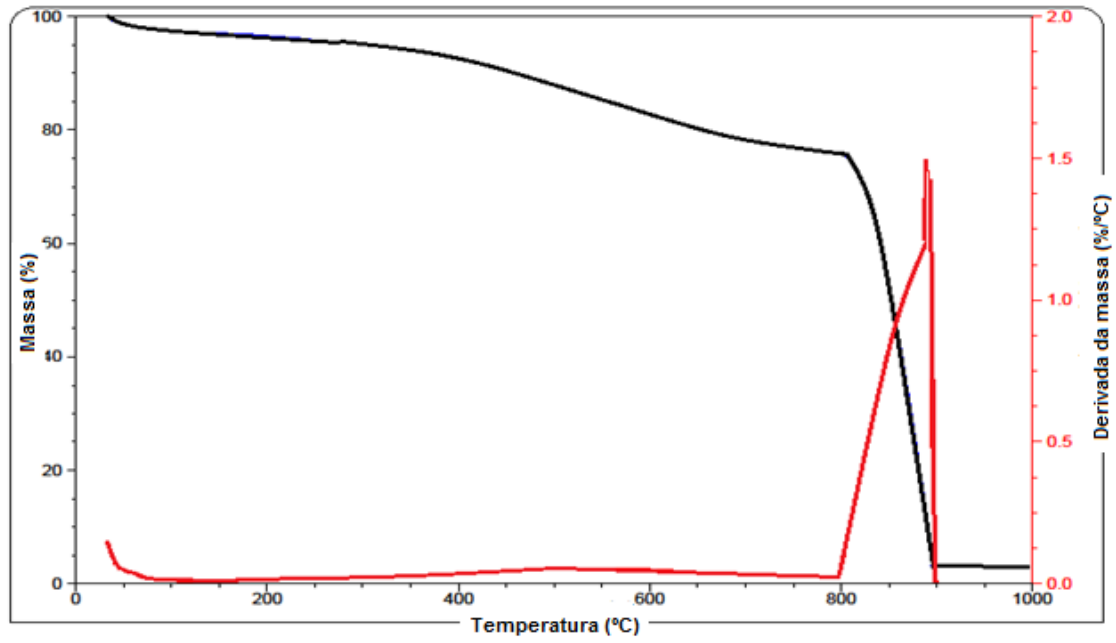
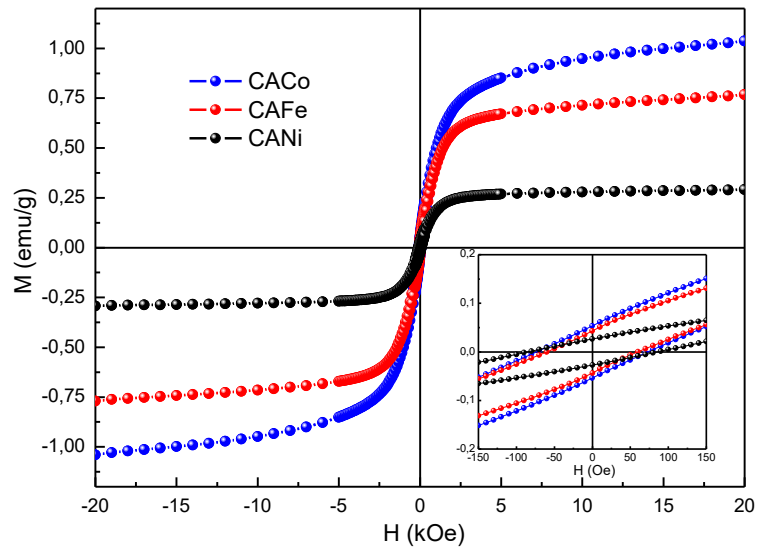


Figura 7



**Resumo**

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOCARVÃO E DE BIO-ÓLEO CRU, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO, CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO E SEU USO, USO DO BIO-ÓLEO CRU OU DA FRAÇÃO DE DESTILADO DE BIO-ÓLEO E USO DO BIOCARVÃO

A presente invenção descreve um processo de obtenção de biocarvão e de bio-óleo cru assim como o processo de obtenção de carvão ativado magnético sendo que ambos os processos possuem uma etapa de pirólise. Mais especificamente, a presente invenção descreve o carvão ativado magnético obtido a partir do processo e seu uso como material adsorvente e, ainda mais especificamente descreve o uso do bio-óleo cru ou da fração de destilado de bio-óleo obtido a partir do processo como combustível líquido ou parte de composições de outros combustíveis e o uso do biocarvão como combustível em queimadores e caldeiras pesadas. A presente invenção se situa no campo da área da Ciência dos Materiais, Ambiental, Tratamento de Águas, Biotecnologia e Energia.