



* B R 1 0 2 0 1 8 0 0 5 3 0 2 B 1 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102018005302-7 B1

(22) Data do Depósito: 16/03/2018

(45) Data de Concessão: 05/12/2023

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO DERIVADO DE BIOMASSA DO COCO BABAÇU (ORBIGNYA SPECIOSA) E PRODUTO OBTIDO

(51) Int.Cl.: C10B 53/02; C10B 57/06; C10B 57/10; C10B 57/12; C10B 49/20.

(52) CPC: C10B 53/02; C10B 57/06; C10B 57/10; C10B 57/12; C10B 49/20.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ.

(72) Inventor(es): BARTOLOMEU CRUZ VIANA NETO; RUBENS SILVA COSTA; ANUPANA GOSH; ARIANE MARIA DA SILVA SANTOS; ALEXANDRE DELFINO DE ARAGÃO REIS.

(57) Resumo: A presente invenção refere-se ao processo de carbonização hidrotérmica de biomassa vegetal oriunda da cadeia produtiva do coco babaçu, preferencialmente, epicarpo, mesocarpo, endocarpo e farelo ou misturas destes em diferentes proporções e, produto da carbonização hidrotérmica para uso como combustível sólido. A geração de energia térmica a partir de biomassa bruta agrega custos no âmbito de logística e de transporte da matriz empregada, além de baixa eficiência energética por volume de biomassa manipulada. A produção de materiais carbonáceos a partir carbonização hidrotérmica de biomassa vegetal da cadeia produtiva do coco babaçu, gera um carvão com adensamento energético de até 95%, com baixos teores de cinzas (menor do que 10 %) e de enxofre (menor do que 0,5 %), e, deste modo, oferecendo vantagens quando usado como combustível sólido, se comparado a outros produtos desta natureza. A produção de carvão hidrotérmico oriundos de resíduos da cadeia produtiva do babaçu, se mostra tecnológica e ambientalmente viável para o melhor aproveitamento desses resíduos.

**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO
DERIVADO DE BIOMASSA DO COCO BABAÇU (ORBIGNYA SPECIOSA)
E PRODUTO OBTIDO
CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção descreve processo de produção e produto obtido a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa vegetal oriunda da cadeia produtiva do coco babaçu (*Orbignya Speciosa*), especificamente, epicarpo, mesocarpo, endocarpo e farelo da torta de babaçu. O produto, após a carbonização hidrotérmica, é rico em carbono e possui alta densidade energética podendo ter aplicação na área de produção de energia, sendo capaz de reduzir os custos no setor de geração de energia térmica relativos a logística de transporte e armazenamento e poder calorífico de combustíveis comumente empregados no setor. O processo de carbonização hidrotérmica utiliza separadamente as partes do coco babaçu, mas não limitado a este, podendo ou não empregar pré-tratamentos e acidificação do meio, potencializando o poder calorífico produto final que pode ser utilizado como combustível sólido na geração de energia térmica.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A possibilidade futura do esgotamento mundial da matriz energética não renovável, sobretudo de origem fóssil, aliada a poluição causada por subprodutos gerados a partir da queima dos combustíveis, que vem causando danos ao meio ambiente, tais como aquecimento global, chuva ácida, *smog* fotoquímico, dentre outros, devido à liberação de poluentes na atmosfera de forma sistemática (óxidos de carbono, enxofre e nitrogênio), além de envolverem elevados custos de produção, são juntas, causas de preocupação com o futuro da matriz energética no planeta. O não aproveitamento de resíduos de biomassa com considerável potencial energético, também são causadores de danos ambientais pelo acúmulo indiscriminado destes resíduos na natureza, como do ponto de vista econômico, representando no Brasil, só com resíduos de madeira, perdas estimadas em R\$ 2,2 bilhões/ano (Brasil, "Levantamento sobre a geração de

resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado” (Ministério do Meio Ambiente, 2009). Biomassa e resíduos de biomassa ou resíduos do agronegócio apresentam potencialidades muitas vezes subutilizadas, seja como fonte energética, devido ao sua capacidade calorífica, ou como matéria-prima na obtenção de novos materiais com aplicações diversificadas. Em grande parte, a subutilização deve-se a dificultosa logística e transporte destes resíduos, que atrapalham sobremaneira o investimento em seus aproveitamentos.

[003] O coco babaçu deriva-se de espécie vegetal nativa bastante comum no centro-norte do território brasileiro. Ocorre em uma zona de transição entre as florestas úmidas da bacia amazônica e as terras semiáridas do nordeste. As espécies de babaçu mais conhecidas e difundidas, são *Attalea phalerata* e *Attalea speciosa*. Apesar de ocorrer em diversos estados do território brasileiro, o Maranhão concentra cerca de 10 milhões de hectares e junto com o Piauí, apresenta zonas de alta densidade, com populações superiores a 200 palmeiras por hectare. A ocorrência no país varia entre 13 e 18 milhões de hectares. A árvore é uma palmeira de grande porte, chegando a alcançar 20 metros de altura, de tronco cilíndrico e copa em formato de taça. Começa a frutificar entre o sétimo e oitavo ano de vida, alcançando plena produção aos 15 anos. Possui vida média de 35 anos, produzindo de 3 a 6 cachos de frutos por ano, cada cacho com cerca de 150 a 300 frutos que pesam entre 90 a 280 gramas. Cada fruto possui em média 3 amêndoas no interior, podendo chegar a até 6 (Teixeira, M.A. “Estimativa do potencial energético na indústria do óleo de babaçu no Brasil”. Anais do Encontro Energético Meio Rural. Anais Unicamp-SP”, 2000; Brasil. “Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu.” Ministério do Meio Ambiente, 2009; Carvalho, J.D.V. “Dossiê Técnico: Cultivo de Babaçu e Extração do Óleo.” CDT/UnB. 2007.)

[004] O fruto do babaçu é composto por uma amêndoa (7 % do seu peso) rica em óleo com elevado teor de ácido láurico e de grande interesse

comercial, tanto na indústria alimentícia quanto na produção de biodiesel. A extração do óleo tem como subproduto sólido a torta de babaçu. Em tal subproduto pode-se ainda proceder a extração do óleo residual por meio do uso de solventes orgânicos, levando então a obtenção do farelo de babaçu. Tanto a torta quanto o farelo são pouco aproveitados nesta cadeia e, geralmente, são utilizados como incremento nutricional em rações ou descartados. Além da amêndoa, o fruto ainda é constituído por: i) epicarpo, a parte mais externa, de composição fibrosa (11% do peso do fruto); ii) o endocarpo, a parte lenhosa que envolve as amêndoas (59% do peso do fruto) e iii) o mesocarpo, localizado na parte interna entre o epicarpo e o endocarpo (com cerca 23% do peso do fruto). (Albiero, D.; Maciel, A.J.S.; Lopes, A.C.; Mello, C.A.; Gamero, C.A. "Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar." *Acta Amazônica*, vol. 37, nº3, p. 337 – 346, 2007; Ministério da Agricultura "Especificações para a padronização, classificação e comercialização interna do óleo, da torta e do farelo de babaçu *Orbignia oleifera* Burret.", 1975.)

[005] Muitas são as possibilidades para o aproveitamento das diferentes partes do coco de babaçu. Destacam-se as aplicações como fonte alternativa de energia, o emprego do mesocarpo para produção de etanol e como complemento nutricional, o endocarpo para produção de carvão vegetal, a amêndoa para produção de óleo comestível e que ainda pode ser utilizado na produção de biodiesel, e o epicarpo para utilização direta como combustível primário em fornalhas. As propriedades diferenciadas de seus constituintes tornam a cadeia produtiva do babaçu de grande potencial para o extrativismo vegetal brasileiro. A diversidade de aplicações faz com que muitas famílias sobrevivam desta atividade que vai desde a coleta no campo (que envolve principalmente agricultura de subsistência) ao emprego industrial através do processamento dos seus constituintes, otimização das suas aplicações, agregando valor a estes produtos e promovendo a estruturação e fortalecimento da cadeia produtiva do coco babaçu (Carrazza, L.R.; Silva, M.L.; Ávila, J.C.C. "Manual Tecnológico de aproveitamento Integral

do Fruto do Babaçu.” Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza – ISPN. Brasil, 2012.)

[006] Os diversos aproveitamentos do coco do babaçu envolvem ração para ruminantes, artesanato e combustível primário. Porém, esse aproveitamento ainda é muito reduzido e bem aquém de suas potencialidades, sobretudo, como matriz energética, onde, estes resíduos ou são queimados diretamente ou são utilizados como matéria-prima na produção de carvão vegetal de baixa densidade energética, gerando mais custos em termos de logística e transporte.

[007] A técnica de carbonização hidrotérmica, (HTC) já bastante difundida na literatura especializada, é um processo exotérmico onde a biomassa suspensa em água é submetida a temperaturas relativamente baixas (100 - 350 °C) comparadas a outras técnicas como pirólise, o sistema é fechado e, portanto, sob pressão autógena. Neste processo, ocorre uma série de reações simultâneas tais como, hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação, levando à geração de material sólido rico em carbono, de alta densidade de energia e maior valor agregado chamado de carvão hidrotérmico (Funke, A.; Ziegler, F. “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering.” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 4, n. 2, p. 160–177, 2010; Lu, X.; Pellechia, P.J.; Flora, J. R.V.; Berge, N.D. “Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose.” *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 138, p. 180–190, 2013). A natureza da biomassa precursora e os parâmetros de preparação (tempo de reação, temperatura e pH do meio) influenciam diretamente no tamanho de partícula, morfologia, composição e estrutura dos carvões hidrotérmicos. A porosidade e a presença de grupos funcionais superficiais são determinantes em propriedades como hidroflicidade dos materiais e a estabilidade de suas dispersões em sistemas aquosos, podendo influenciar diretamente em suas possíveis aplicações (Hu, B.; Wang, K., Wu, L., YU, S.H., Antonietti, M., Titirici,

M.-M., "Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass." *Advanced materials*, v. 22, n. 7, p. 813–28, 2010.; Titirici, M.-M.; Antonietti, M. "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization." *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 39, p 103–116, 2010)

[008] O processo HTC é ambientalmente adequado, uma vez que promove o (re)aproveitamento de biomassa além de outras vantagens se comparado à pirólise convencional tais como: elevada taxa de conversão à carbono, capacidade produtiva em larga escala, ausência de catalisadores ou ativadores, reaproveitamento da água de carbonização, baixo custo tecnológico, dentre outras, (M.-M. Titirici e M. Antonietti, "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no 1, p. 103–116, 2010.; C. Falco, N. Baccile, e M.-M. Titirici, "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons", *Green Chem.*, vol. 13, no 11, p. 3273–3281, 2011.; S. M. Heilmann, H. T. Davis, L. R. Jader, P. A. Lefebvre, M. J. Sadowsky, F. J. Schendel, M. G. von Keitz, e K. J. Valentas, "Hydrothermal carbonization of microalgae", *Biomass Bioenergy*, vol. 34, no 6, p. 875–882, jun. 2010). Adicionalmente reduz possíveis efeitos de contaminação atmosférica provocados por técnicas de via seca como a liberação de material particulado e fuligens.

[009] O documento BR9806361-8 B1 reivindica um processo de carbonização da madeira submetendo-a a um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas que a ambiente, sob atmosfera controlada, se possível isenta de oxigênio livre. Nesta invenção os produtos voláteis - gases não condensáveis e vapores pirolenhosos condensáveis - são queimados em uma câmara independente para a geração do calor necessário ao processo, permitindo assim, um controle preciso do processo, obtendo-se material carbonáceo com teor de carbono fixo desejado e maior rendimento da carbonização.

[010] O documento US20110271588 descreve um processo de

produção de um carvão sintético a partir de resíduos gerados na fermentação do etanol a partir de milho. Tal resíduo é submetido a carbonização hidrotérmica em suspensão aquosa utilizando temperaturas no intervalo de 170 a 225 °C, entre 0,5 a 6 horas e pressões até 2,41 Mpa gerando um carvão sintético sólido de baixo teor de cinzas e um líquido componente. O componente sintético do carvão sólido pode ser usado como uma fonte de carbono para a produção de energia, tal como energia térmica para geração de comburente, ou para gaseificação para a produção de gás de síntese.

[011] Tendo em vista importância do coco babaçu no extrativismo vegetal brasileiro, suas potencialidades, a crescente demanda energética e a busca por fontes alternativas de geração de energia limpa, bem como os custos de logística e transporte na utilização destes combustíveis renováveis, desenvolveu-se a presente invenção, que visa o desenvolvimento de processo e produto obtido por carbonização hidrotérmica de biomassa vegetal oriunda da cadeia produtiva do coco babaçu, gerando material carbonáceo (carvão hidrotérmico) de mais alta densidade energética contribuindo para questões ambientais e dentro do contexto de reaproveitando resíduos

SUMÁRIO

[012] A invenção descreve o processo para produção e produto para ser utilizado como combustível sólido a partir da carbonização hidrotérmica dos constituintes do coco babaçu – epicarpo, mesocarpo, endocarpo e farelo de babaçu. A biomassa é suspensa em água numa proporção de 10% em massa de matéria-prima em relação à massa de água, agitação por 30 minutos para homogeneização. O pH do meio poderá ser acidificado pela adição de ácido sulfúrico. Em seguida, a suspensão é levada a um reator sob temperaturas entre 100 e 250 °C onde ocorrerá o processo de carbonização hidrotérmica por até 48 horas. Caso os precursores sejam epicarpo ou mesocarpo, será necessária uma etapa prévia de peneiramento, que pode ser peneira comercial ou peneiras de granulometria mais específicas, para uniformização do tamanho das partículas. Sendo utilizado o endocarpo como matéria-prima, será necessária uma etapa prévia de trituração e peneiramento

deste nos mesmos moldes do epicarpo e mesocarpo. No caso em que o precursor seja a torta de babaçu (Define-se torta de babaçu, o material prensado da amêndoa do coco babaçu para extração do óleo, mas que ainda apresenta resíduos de óleo), os tratamentos prévios necessários serão: i) a lavagem com solventes orgânicos, para a extração do óleo residual. A proporção solvente/torta deve ser preferencialmente de 3:1 (m/m). A mistura deverá sofrer prioritariamente agitação mecânica por preferencialmente 1,5 horas e depois filtrada para extração do óleo. O material sólido, agora denominado farelo de babaçu, é seco a temperatura ambiente ou em estufa em temperatura não superior a 100 °C; ii) peneiramento com peneira comercial ou de granulometria mais específicas, conforme desejado, para uniformização das partículas

[013] Após a reação de carbonização hidrotérmica, o produto sólido (carvão hidrotérmico) é separado por filtração, lavado ou não e seco. Após a secagem, o carvão será pulverizado e/ou transformado em briquetes.

[014] O processo descrito na invenção produz um combustível sólido (carvão hidrotérmico) a partir da carbonização hidrotérmica dos constituintes do coco babaçu – epicarpo, mesocarpo, endocarpo e farelo de babaçu- com teores de carbono, hidrogênio e cinzas variando entre 40-70%, 3-12% e 0,7-9% respectivamente, podendo conter ainda a presença de nitrogênio, oxigênio e enxofre variando conforme a composição da matéria-prima e parâmetros de síntese. As capacidades caloríficas dos carvões hidrotérmicos variam entre 15-30 MJ/Kg a depender da composição da fonte precursora e processo de preparação.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[015] A Figura 1 apresenta os difratogramas de Raios X dos produtos de carbonização hidrotérmica do mesocarpo em pH 3 (a) e pH 6 (b) e do farelo de babaçu em pH 3 (c) e pH 6 (d) a 120 °C, 160 °C e 180 °C por 48 h a pH 3,0 e 6,0.

[016] A Figura 2 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para análise morfológica (a) das amostras de carbono hidrotérmico

oriundas de mesocarpo de babaçu, carbonizadas em pH 3 a 160 °C por 48 h, (b) e (c) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de mesocarpo de babaçu, carbonizadas em pH 6 a 160 °C por 48 h, (d) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de mesocarpo de babaçu, carbonizadas em pH 3 a 180 °C por 48 h e (e) e (f) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de mesocarpo de babaçu, carbonizadas em pH 6 a 180 °C por 48 h.

[017] A Figura 3 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para análise morfológica (a) e (b) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de farelo de babaçu, carbonizadas em pH 6 a 120 °C por 48 h, (c) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de farelo de babaçu, carbonizadas em pH 3 a 160 °C por 48 h, (d) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de farelo de babaçu, carbonizadas em pH 6 a 160 °C por 48 h, e (e) e (f) das amostras de carbono hidrotérmico oriundas de farelo de babaçu, carbonizadas em pH 6 a 180 °C por 48 h.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[018]O processo para produção de combustível sólido derivado da biomassa do fruto do babaçu obtido por carbonização hidrotérmica, objeto da presente invenção, compreende, em uma primeira etapa de preparação da biomassa através de moagens, peneiramento e/ou extração de óleo residual e na carbonização hidrotérmica dos constituintes do coco babaçu – epicarpo, mesocarpo, endocarpo e farelo.

[019] Na fase de pre-tratamentos o epicarpo e mesocarpo devem ser peneirados com peneira comercial ou peneiras com granulometrias específicas, conforme o desejado, para uniformização do tamanho das partículas. O endocarpo deve ser triturado e, posteriormente, peneirado. A torta de babaçu deve ser lavada com solvente orgânico, preferencialmente hexano, na proporção de 3:1 (solvente/torta), agitada por preferencialmente 90 minutos, filtrada para extração do óleo excedente e a “torta” seca a temperatura ambiente ou em estufa sob temperatura controlada igual ou inferior a 100°C, obtendo-se o farelo de babaçu.

[020] Após a(s) etapa(s) de pré-tratamento, a matéria-prima a ser

carbonizada deverá ser suspensa em meio aquoso na proporção preferencial de 10 % (m/m) em relação a água e agitada por 30 minutos para homogeneização.

[021] Caso necessário, o meio reacional aquoso poderá ser acidificado inicialmente pela adição, preferencialmente, de ácido sulfúrico até o pH desejado, preferencialmente, entre 3 a 7. Pode-se ainda se fazer uso de ácidos como ácido nítrico (HNO_3), o ácido fosfórico (H_3PO_4), o ácido bórico (H_3BO_3), ácido acético, assim como, outros aditivos ácidos.

[022] Após a homogeneização dos resíduos de biomassa em meio aquoso, a mistura é levada a um reator, devendo ocupar no máximo 80 % da volume total deste e, posteriormente, aquecida entre 80 a 350 °C, preferencialmente, de 160 a 180 °C, por tempo 2 a 48 horas, preferencialmente, de 12 a 48 horas.

[023] Ao fim da carbonização hidrotérmica, o resíduo líquido é separado do carvão hidrotérmico, preferentemente, por filtração, decantação ou centrifugação. O resíduo líquido poderá ainda ser reutilizado em nova batelada.

[024] O sólido produzido poderá ser lavado com água e seco em temperatura ambiente ou até 100 °C, podendo ainda ser transformado em pellets e briquetes ou não para posterior uso como combustível sólido.

TESTES:

[025] As reações de carbonização hidrotérmica foram conduzidas de acordo com as seguintes condições descritas abaixo:

[026] MC-120/48/3 - precursor: mesocarpo; temperatura: 120 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização (adição de H_2SO_4 concentrado): 3

[027] MC-120/48/6 - precursor: mesocarpo; temperatura: 120 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização: 6

[028] MC-160/48/3 - precursor: mesocarpo; temperatura: 160 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização (adição de H_2SO_4 concentrado): 3

[029] MC-160/48/6 - precursor: mesocarpo; temperatura: 160 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização: 6

[030] MC-180/48/3 - precursor: mesocarpo; temperatura: 180 °C; tempo de residência: 48h; pH medido antes da carbonização (adição de H₂SO₄ concentrado): 3

[031] MC-180/48/6 - precursor: mesocarpo; temperatura: 180 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização: 6

[032] FC-120/48/3 - precursor: farelo de babaçu; temperatura: 120 °C; tempo de residência: 48h; pH medido antes da carbonização (adição de H₂SO₄ concentrado): 3

[033] FC-120/48/6 - precursor: farelo de babaçu; temperatura: 120°C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização: 6

[034] FC-160/48/3 - precursor: farelo de babaçu; temperatura: 160 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização (adição de H₂SO₄ concentrado): 3

[035] FC-160/48/6 - precursor: farelo de babaçu; temperatura: 160 °C; tempo de residência: 48h; pH medido antes da carbonização: 6

[036] FC-180/48/3 - precursor: farelo de babaçu; temperatura: 180 °C; tempo de residência: 48 h; pH medido antes da carbonização (adição de H₂SO₄ concentrado): 3

[037] FC-180/48/6 - precursor: farelo de babaçu; temperatura: 180°C; tempo de residência: 48h; pH medido antes da carbonização: 6

[038] Para fins de avaliação de rendimento das reações (em base seca), as amostras secas do carvão hidrotérmico foram pesadas.

[039] Após a secagem do sólido até massa constante, foi determinado o rendimento de carbono hidrotérmico produzido de acordo com a equação 1.

[040] A determinação do teor de cinzas se deu pela pesagem de aproximadamente 1,000 g de cada amostra em cadinho de porcelana (a massa do conjunto amostra e cadinho foi considerada) e levado a mufla para calcinação sob as seguintes condições: Temperatura = 800 °C; Taxa de aquecimento = 10 °C/min; Tempo = 60 minutos. Após este tempo, o conjunto

(cinzas + cadinho) foi levado a um dessecador para a estabilização da temperatura e novamente pesado. O teor de cinzas foi determinado a partir do uso da equação 2.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa de } C_{\text{hidrotérmico}}}{\text{Massa do precursor}} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{T. C.} = \frac{\text{Massa final}}{\text{Massa inicial}} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

[041] A composição elementar de C, H, N e S foi determinada usando um analisador elementar Fisions EA1108 CHNS-O. O conteúdo de O foi calculado pela diferença entre o teor de cinzas e os teores de C, H, N e S (%O = 100 – (C+N+H+S+cinzas)). Os Difractogramas de Raios X (DRX) dos carvões hidrotérmicos e materiais de partida foram medidos em um difratômetro de pó modelo XRD 6000 da Shimadzu, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com monocromador de grafite e ângulos de varredura entre 5 e 70° (2 θ), com taxa de 1° min⁻¹. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em equipamento FEG Quanta 450 da FEI Company. As amostras foram recobertas com fino filme de ouro para melhoria da condutividade.

[042] Tabela 1: Rendimento em massa e análise elementar CHNS e teor de cinzas para os precursores e carvões hidrotérmicos.

Amostra	Rend. (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	(%) Cinzas
Mesocarpo	---	39,2	6,4	0,0	0,0	2,3
MC-120/48/3	21,9	49,9	5,4	1,7	0,3	0,8
MC-120/48/6	25,4	41,9	6,1	0,1	0,0	0,8
MC-160/48/3	34,4	65,3	4,6	--	0,0	0,8
MC-160/48/6	68,4	63,5	3,9	0,1	0,0	0,8
MC-180/48/3	28,7	67,2	4,3	--	0,0	1,0
MC-180/48/6	36,0	65,4	3,7	0,3	0,0	0,8
Farelo	---	46,9	8,5	7,8	0,4	8,2

FC-120/48/3	28,5	61,0	12,3	4,7	0,4	4,6
FC-120/48/6	65,8	60,8	11,8	4,6	0,4	6,5
FC-160/48/3	30,2	60,1	9,4	3,4	0,4	7,7
FC-160/48/6	64,7	51,5	6,1	4,3	0,4	7,7
FC-180/48/3	31,7	63,7	9,9	4,2	0,3	8,6
FC-180/48/6	78,2	58,3	8,1	4,5	0,3	8,8

Fonte: O autor

[043] Para investigar a natureza estrutural dos carvões hidrotérmicos produzidos foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), conforme apresentado nas figuras 1(a), 1(b), 1(c) e 1(d) respectivamente.

[044] As Figuras 1(a) e 1(b) mostram os difratogramas de raios X do mesocarpo e dos carvões hidrotérmicos produzidos a partir do mesocarpo. Os resultados indicam que o amido presente no mesocarpo possui certo grau de organização estrutural a média e longa distância devido aos com picos em torno de 15°, 17°, 18° e 23° (2 θ). Tal padrão de difração teria sua origem no ordenamento da parte linear das moléculas de amilopectina, que formam estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupos –OH (SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. “Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho”. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº 1, p. 24-30, 2000).O haloamorfo também observado neste difratograma, característico de material de baixo ordenamento estrutural, seria devido às cadeias de amilose e das ramificações da amilopecnica presente no mesocarpo.

[045] O processo de carbonização do mesocarpo levou a obtenção de material carbonáceo (carvão hidrotérmico) de baixo ordenamento estrutural, conforme evidenciado pelo haloamorfo entre 15 e 30° (2 θ), principalmente, para as reações conduzidas a 160 e 180 °C, independente do pH inicial do meio. Tal padrão de difração é característico de carbono amorfo. A quebra da estrutura do amido em unidades glicosídicas é fator determinante para as reações que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica e para o processo

de nucleação das partículas esféricas de carbono, conforme mostrada as imagens MEV (figuras 2(a), 2(b), 2(c), 2(d), 2(e) e 2(f)).

[046] Os difratogramas de raios X do farelo de babaçu e dos seus respectivos produtos de carbonização hidrotérmica indicam a presença de fases cristalinas, evidenciadas pelos picos finos e intensos, conforme ilustrado na figura 1 ((c) e (d)). Além disso, pode-se observar também o haloamorfo entre 15 e 30° (2 θ) característico de material de baixo ordenamento estrutural. Desta forma, a carbonização hidrotérmica do farelo também promove a obtenção de um material tipo carbono amorfo.

[047] As figuras 2(a), 2(b), 2(c), 2(d), 2(e) e 2(f) apresentam imagens MEV para os carvões hidrotérmicos obtidos a partir do mesocarpo. Devido ao elevado teor de amido no mesocarpo, o produto final é constituído de partículas esféricas, principalmente, para as carbonizações realizadas a partir de 160 °C. (M. Sevilla e A. B. Fuertes, "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose", Carbon, vol. 47, no 9, p. 2281–2289, ago. 2009). Nota-se a formação de esferas com diâmetros que variam de cerca de 89 nm até 17 μ m, sendo as de menores diâmetros detectadas nos carbonos hidrotérmicos obtidos a 160 °C e as de diâmetros maiores obtidas nas carbonizações a 180 °C, evidenciando o efeito da temperatura no processo de nucleação e formação das esferas.

[048] As Figuras 3A, 3B, 3C, 3D, 3E e 3F mostram imagens de MEV para as amostras carbonizadas a partir do farelo de babaçu. Devido sua constituição fibrosa e composição à base de proteínas de estruturas diversas, as imagens MEV destas amostras indicam a presença de partículas com morfologias de placas irregulares e aglomerados de diferentes tamanhos. Entretanto, observa-se em algumas amostras a presença de partículas esféricas, provavelmente, devido à carbonização de algum polissacarídeo constituinte do farelo de babaçu ou ainda algum residuo de amido proveniente do mesocarpo.

[049] A Tabela 2 mostra os valores da capacidade calorífica (em megajoules por quilograma) dos precursores e seus respectivos carvões

hidrotérmicos. Além disso, também apresenta o percentual do ganho energético do carvão se comparado ao seu precursor, permitindo uma análise de eficiência da técnica. Observaram-se ganhos de até 95 % em função do precursor e das condições reacionais empregadas. Observa-se ainda, um aumento significativo do valor calorífico dos carvões hidrotérmicos o aumento da temperatura de carbonização e a redução do pH do meio reacional para 3.

[050] Os carvões hidrotérmicos obtidos a partir do farelo de babaçu, apresentaram aumentos menores no poder calorífico se comparado àqueles obtidos a partir do mesocarpo. Porém, seus valores absolutos são mais elevados. Tais valores elevados poderiam estar associado a resíduos de óleo no farelo, mesmo após a extração.

[051] Tabela 2: Medidas de capacidade calorífica e teores energéticos acima dos percussores dos materiais obtidos.

Amostra	Valores de potencial calorífico (MJ/Kg)	Rendimento Energético (%)
Mesocarpo	12,72	--
MC-120/48/3	19,15	32,88
MC-120/48/6	15,62	31,27
MC-160/48/3	24,09	65,03
MC-160/48/6	23,26	125,23
MC-180/48/3	24,83	55,89
MC-180/48/6	24,25	68,70
Farelo de babaçu	22,15	--
FC-120/48/3	28,84	36,99
FC-120/48/6	22,99	68,46
FC-160/48/3	27,99	38,08
FC-160/48/6	23,28	67,94
FC-180/48/3	28,91	41,26
FC-180/48/6	25,23	89,16

Fonte: O autor

[52] Os combustíveis sólidos, em geral, apresentam elevados teores de

enxofre e de cinzas. Tais características podem levar a geração de gases poluentes e grande quantidade de resíduos sólidos após a queima, respectivamente, além disso, o poder calorífico, é favorecido pela incidência de carbono e prejudicado pela quantidade de impurezas. A tabela 3 apresenta alguns combustíveis sólidos comumente utilizados na indústria, bem como outros de fontes alternativas, com seus respectivos potenciais caloríficos, teores de enxofre e cinzas.

[053] Tabela 3: Poder calorífico de alguns combustíveis sólidos e seus respectivos teores de enxofre e cinzas.

Combustível sólido	Poder calorífico (MJ/kg)	Teor de S (%)	Teor de Cinzas (%)	Fonte
Carvão (base úmida)	23,97 [1]	---	---	
carvão betuminoso	28,04 [2]	1,2 [2]	15,1 [2]	[2]
carvão de coque	29,86 [1]	1-4,6[3]	28-54 [3]	[1] [3]
bagaço de cana	16,35 [1]	---	2,65 [4]	[1] [4]
coque de petróleo	31,31 [1]	---	---	[1]
Coco verde	22,80 [5]	12 [5]		[5]
HTC lodo de esgoto (180°C/92 min)	10,64 [6]	1,15 [6]	---	[6]

[1] Boundy, R. G., Diegel, S. W., Wright, L. L., & Davis, S. C. (2011). Biomass energy data book (4o ed). United States: Department of Energy - Office of the Biomass Program.

[2] Bragg, L. J., Oman, J. K., & Tewalt, S. J. (1998). U.S. Geological Survey Coal Quality (COALQUAL) Database.

[3] Depoi, F. S., Pozebon, D., & Kalkreuth, W. D. (2008). Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *International Journal of Coal Geology*, 76(3), 227–236.

[4] Souza-Santos, M. L. de. (2004). *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations*. CRC Press.

[5] Nogueira, L. A. H., & Lora, E. E. S. (2000). *DENDROENERGIA: Fundamentos e Aplicações*. Brasília - DF: ANEEL.

[6] Escala, M., Zumbühl, T., Koller, C., Junge, R., & Krebs, R. (2013). Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. *Energy & Fuels*, 27(1), 454–460.

REINVIDICAÇÕES

1. **Processo para produção de combustível sólido obtido por carbonização hidrotérmica de biomassa vegetal oriunda da cadeia produtiva do coco babaçu (*Orbignya Speciosa*) caracterizado por compreender as seguintes etapas:**
 - a) Pré-tratamento dos constituintes do coco babaçu da seguinte forma:
 - a1) mesocarpo e epicarpo: peneiramento em peneira comercial ou peneiras de granulometrias específicas conforme o desejado, para uniformidade das partículas;
 - a2) endocarpo: trituração e peneiramento para homogeneização;
 - a3) torta de babaçu: lavagem com solvente orgânico, preferencialmente, hexano na proporção de 3:1 (solvente/torta), agitação da mistura por 30 minutos a 2 horas, mas preferencialmente por 1,5 h , filtração para separação sólido-líquido e secagem da biomassa sólida (farelo) em temperatura abaixo de 100 °C;
 - b) Suspensão da biomassa de babaçu obtida na etapa "a", água na proporção de de até 20 % (m/m), preferencialmente, 10% com agitação mecânica por 30 minutos;
 - c) Adição de ácidos orgânicos ou inorgânicos à suspensão, preferencialmente ácido sulfúrico, para controle do pH do meio reacional entre 1 e 7, preferencialmente, entre 1 e 3;
 - d) Carbonização hidrotérmica da suspensão obtida na etapa "c", em reator fechado (pressão autogerada) aquecido entre 80 a 350 °C, preferencialmente, entre 150 e 250 °C, por um tempo de 6 a 48 horas e, preferencialmente, 48 horas;
 - e) Separação sólido-líquido preferencialmente por decantação, centrifugação ou filtração;

- f) Secagem do carvão hidrotérmico em temperaturas de até 120 °C preferencialmente em estufa.
2. **Produto obtido a partir do processo descrito na reivindicação 1, caracterizado por** compreender carvão hidrotérmico com teores de carbono variando entre 40-75% e teores de enxofre abaixo de 1 %;
 3. **Produto obtido, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por** conter teores de cinzas entre 4 a 20,0 %;
 4. **Produto obtido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por** ser a biomassa vegetal precursora preferencialmente oriunda de resíduos da cadeia produtiva do coco babaçu, mesocarpo, endocarpo, epicarpo e farelo, processados individualmente ou misturados entre si;
 5. **Produto obtido, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4 caracterizado por** apresentar potencial calorífico entre 15 e 30 MJ.Kg⁻¹.
 6. **Produto obtido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por** ser um combustível sólido para uso no setor industrial ou domiciliar puro ou em misturas com outros combustíveis sólidos.

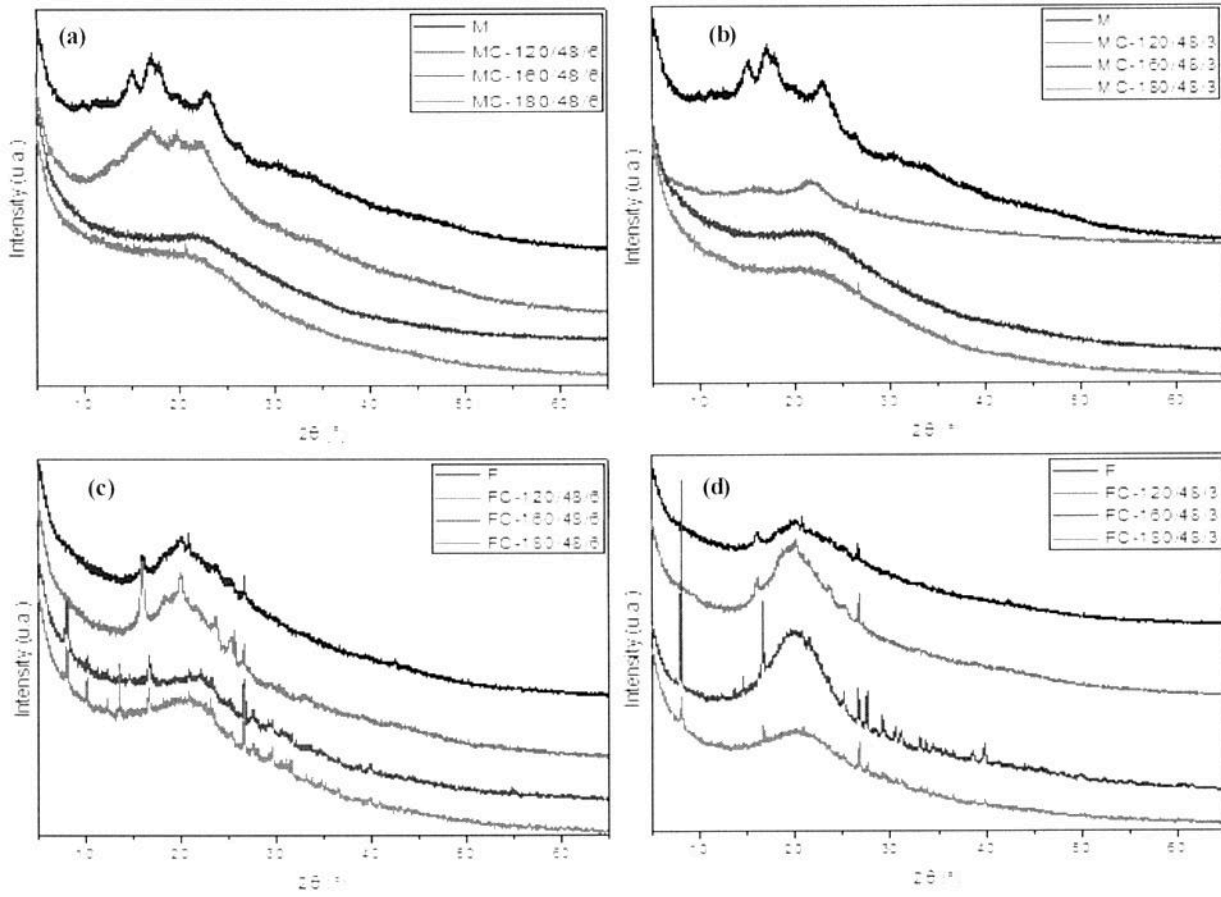


Figura 1

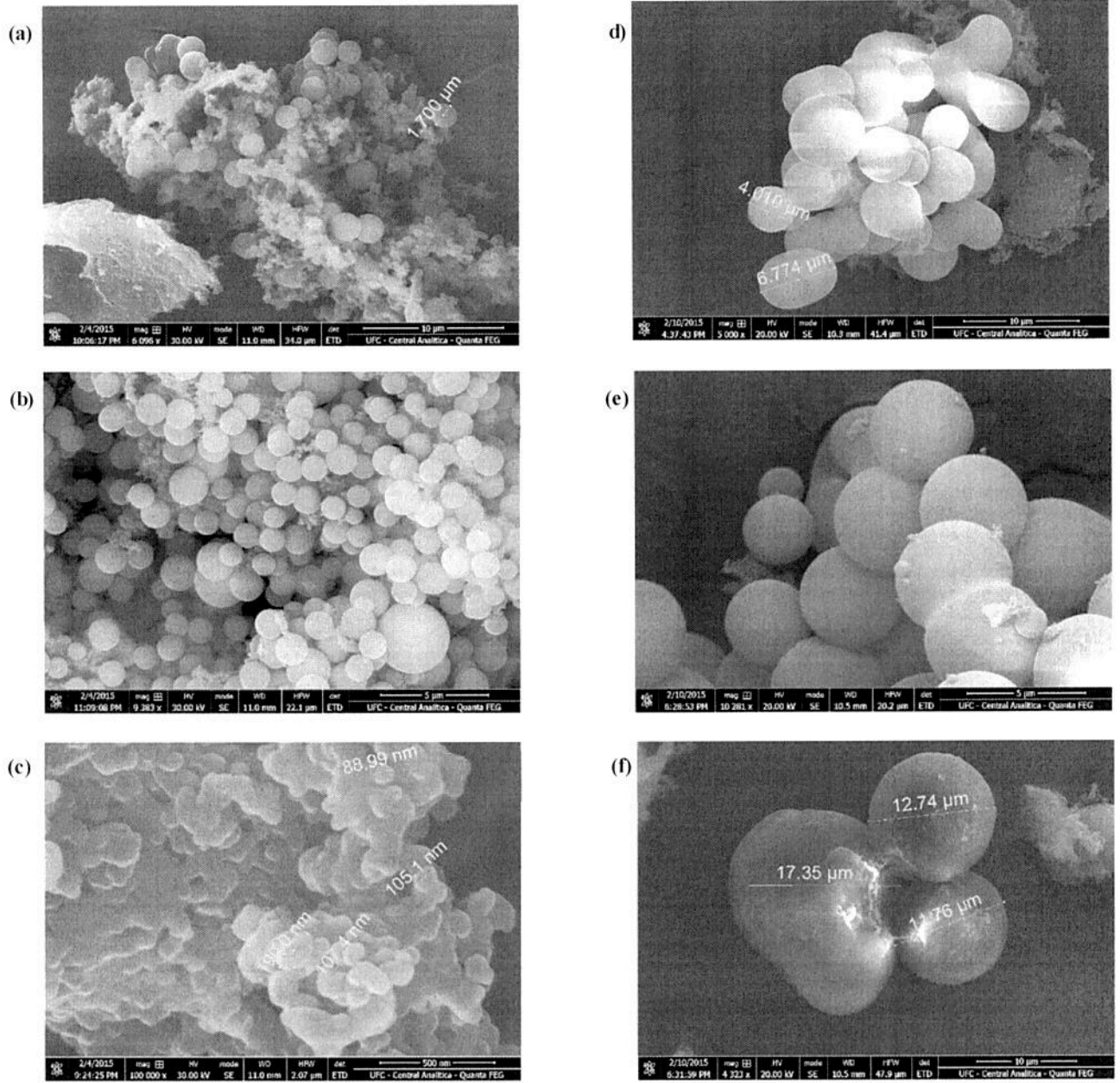


Figura 2

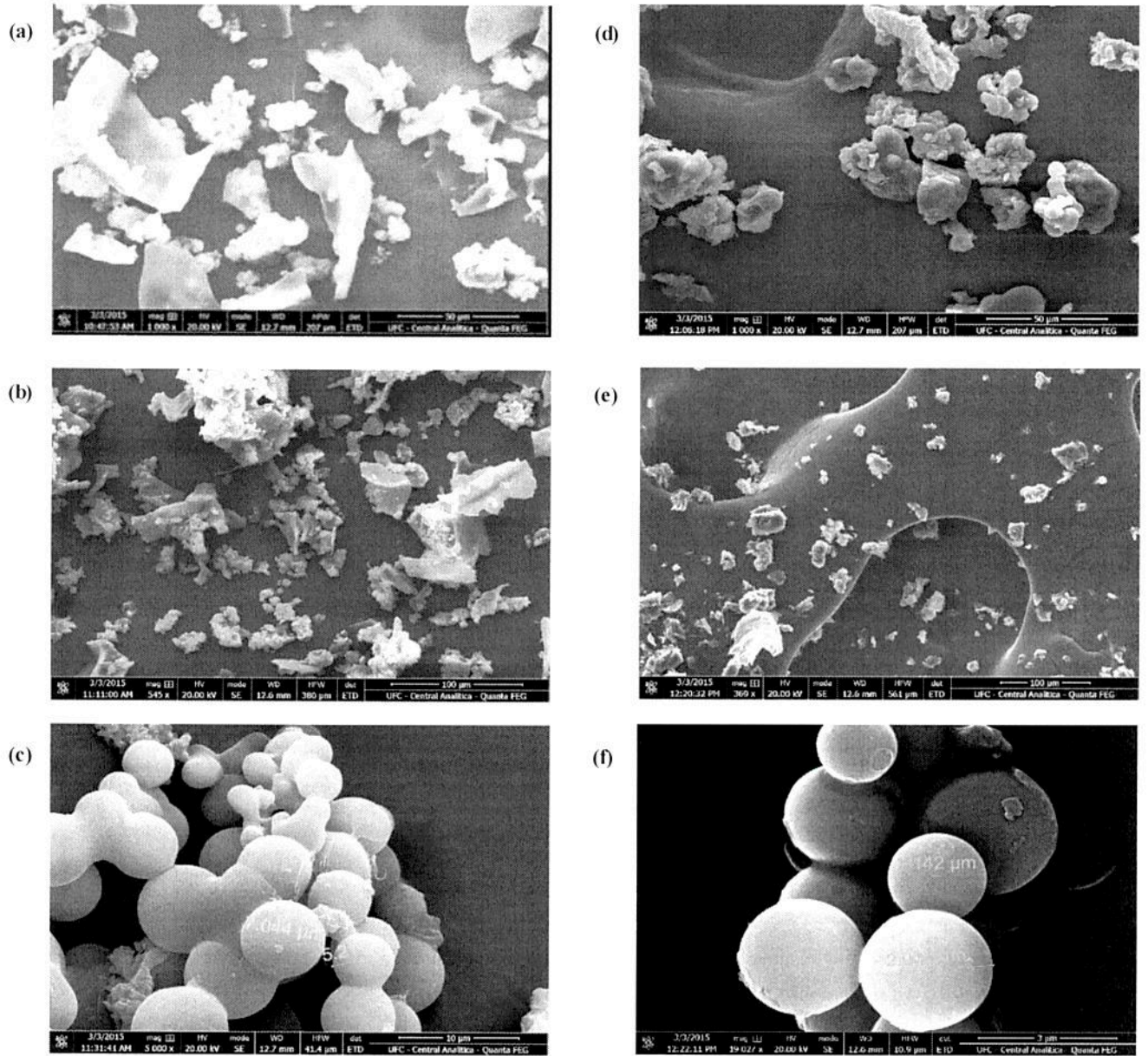


Figura 3.