



**GUILHERME HIPÓLITO TEIXEIRA PEREIRA**

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DOS RESÍDUOS DA  
*ERYTHRINA POEPPIGIANA* PELA PIRÓLISE EM LEITO FIXO**

**LAVRAS – MG  
2023**

**GUILHERME HIPÓLITO TEIXEIRA PEREIRA**

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DOS RESÍDUOS DA  
*ERYTHRINA POEPPIGIANA* PELA PIRÓLISE EM LEITO FIXO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Lidja Dahiane Menezes Santos Borel  
Orientadora

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira  
Co-orientador

**LAVRAS – MG  
2023**

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DOS RESÍDUOS DA *ERYTHRINA*  
*POEPPIGIANA* PELA PIRÓLISE EM LEITO FIXO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

**AVALIADO no dia 28 de novembro de 2023**

Profa. Dra. Zuy Maria Magriots (UFLA/DEG)

Dr. Felipe Moreira Pinto (UFLA/DEG)

**LAVRAS – MG  
2023**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Vinicyus e Fabiana, por todo o apoio e incentivo durante a minha graduação, por todo empenho da parte deles em promover o sustento durante minha trajetória longe de casa, são essenciais para minha vida.

À minha família por estar ao meu lado no sucesso e no fracasso, sempre apoiando independentemente da situação.

Aos meus amigos, João, Henrick, e todos os que moraram comigo em Lavras, seja para o desenvolvimento das atividades do curso ou pela vivência do dia-a-dia. Foram importantes nos momentos em que a família estava distante e trouxeram fortalecimento e aprendizado para o prosseguir.

Aos meus amigos que tive o privilégio de encontrar nesse caminho, vocês tornaram a graduação mais leve e divertida. Obrigada por serem minha família em Lavras.

A todos os professores, principalmente a Professora Lidja, que foi minha orientadora neste trabalho. Aos demais professores, que auxiliaram e instruíram minha trajetória acadêmica e meu agir nos desafios durante as matérias do curso. Obrigado, vocês foram essenciais para o meu desenvolvimento.

À Universidade Federal de Lavras e em especial a ProcEQ Jr. pelos enormes aprendizados que foram proporcionados durante esses anos e contribuíram imensamente na minha construção profissional.

Enfim, muito obrigado a todos envolvidos!

## RESUMO

Sabe-se que a biomassa é uma das principais fontes alternativas de energia sustentável para suprir o crescimento da demanda energética frente às mudanças climáticas e o aquecimento do planeta. Essa tecnologia de degradação térmica consiste em três etapas: a dosagem e preparação da matéria prima, a transformação da matéria orgânica e a separação dos produtos (biocarvão, bio-óleo e gás).

Este estudo teve como objetivo analisar a produção de biocarvão pela pirólise em leito fixo dos resíduos provenientes da *Erythrina Poepigiana*. A biomassa foi caracterizada quanto a densidade aparente por meio de picnometria líquida, o tamanho das partículas mediante análise granulométrica, análise imediata dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo e o comportamento durante a degradação térmica. Em seguida, investigou-se o efeito da taxa de aquecimento, tempo de residência e temperatura sobre o rendimento dos produtos obtidos na pirólise convencional em leito fixo. Os resíduos da *Erythrina Poepigiana* apresentaram alto teor de voláteis (78,17%) e baixo teor de cinzas (0,63%). Realizou-se a pirólise com partículas de  $0,355 \mu\text{m} < d_p < 1,700 \mu\text{m}$  nas temperaturas de 300, 375 e 450 °C e taxa de aquecimento de 5, 7,5 e 10 °C/min nos tempos de residência de 30 e 60 min. O balanço mássico das fases apresentou maior rendimento de carvão, 42,76%, nas condições de 300°C e 10°C/min e o maior rendimento de bio-óleo, 46,40%, nas condições de 450°C e 5°C/min. Os resultados indicam considerável influência da temperatura com efeito negativo no rendimento de carvão e interferência da taxa de aquecimento nos rendimentos para temperaturas maiores de 375°C, e com o aumento do tempo de residência e temperatura houve redução do rendimento de gás.

Palavras-chave: análise termogravimétrica; resíduos florestais; Mulungu; taxa de aquecimento; biochar; temperatura;

## ABSTRACT

It is known that biomass is one of the main alternative sources of sustainable energy to meet the growth in energy demand in the face of climate change and global warming. This thermal degradation technology consists of three stages: dosing and preparing the raw material, transforming the organic matter and separating the products (biochar, bio-oil and gas).

This study aimed to analyze the production of biochar by fixed-bed pyrolysis of waste from *Erythrina Poeppigiana*. The biomass was characterized in terms of apparent density using liquid pycnometry, particle size using granulometric analysis, immediate analysis of moisture, volatile, ash and fixed carbon contents and behavior during thermal degradation. Next, the effect of heating rate, residence time and temperature on the yield of products obtained in conventional fixed-bed pyrolysis was investigated. *Erythrina Poeppigiana* residues had a high volatile content (78.17%) and low ash content (0.63%). Pyrolysis was carried out with particles of  $0.355 \mu\text{m} < d_p < 1.700 \mu\text{m}$  at temperatures of 300, 375 and 450 °C and heating rates of 5, 7.5 and 10 °C/min at residence times of 30 and 60 min. The mass balance of the phases showed the highest yield of coal, 42.76%, under conditions of 300°C and 10°C/min and the highest yield of bio-oil, 46.40%, under conditions of 450°C and 5 °C/min. The results indicate considerable influence of temperature with a negative effect on charcoal yield and interference of heating rate on yields at temperatures greater than 375°C, and with the increase in residence time and temperature there was a reduction in gas yield.

Keywords: thermogravimetric analysis; forestry residues; Mulungu; heating rate; biochar; temperature;

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Etapas da degradação da celulose. Adaptado de BASU (2010) .....	16
<b>Figura 2</b> - Bases de análise da composição da biomassa .....	16
<b>Figura 3</b> - Visualização de sobreposição do mapa bibliométrico referente à consulta “ <i>pyrolysis AND biomass</i> ” em 19 de setembro de 2023 na plataforma Scopus .....	18
<b>Figura 4</b> - Pirólise de uma partícula de biomassa .....	21
<b>Figura 5</b> - Visualização de rede da consulta “ <i>fixed bed AND pyrolysis</i> ” no dia 20 de setembro de 2023 .....	24
<b>Figura 6</b> - <i>Erythrina Poeppigiana</i> .....	26
<b>Figura 7</b> - Publicações por países consulta “ <i>Erythrina Poeppigiana</i> ” no dia 20 de setembro de 2023 .....	26
<b>Figura 8</b> - Visualização de rede da consulta “ <i>Erythrina Poeppigiana</i> ” .....	27
<b>Figura 9</b> - Moinho de facas .....	29
<b>Figura 10</b> - Esquema unidade experimental de pirólise em leito fixo .....	33
<b>Figura 11</b> - Gráfico de distribuição do tamanho das partículas .....	36
<b>Figura 12</b> - Distribuição cumulativa dos dados experimentais e os modelos RRB e GGS .....	37
<b>Figura 13</b> - Curvas TGA e DTG para os resíduos da <i>Erythrina Poeppigiana</i> .....	41
<b>Figura 14</b> - Superfície ajustada da análise estatística considerando o rendimento de <i>biochar</i> .....	46
<b>Figura 15</b> - Perfil dos valores preditos e desejabilidade.....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Equações dos modelos avaliados .....	30
<b>Tabela 2</b> - Níveis do planejamento experimental para pirólise da <i>Erythrina Poeppigiana</i> ....	33
<b>Tabela 3</b> - Planejamento fatorial $3^2$ da pirólise em leito fixo .....	33
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros ajustados dos modelos avaliados .....	36
<b>Tabela 5</b> - Percentuais de análise imediata dos resíduos da <i>Erythrina Poeppigiana</i> .....	37
<b>Tabela 6</b> - Resultados obtidos do planejamento fatorial $2^3$ da pirólise em leito fixo .....	39
<b>Tabela 7</b> - Dados da análise estatística do planejamento fatorial $2^3$ .....	40
<b>Tabela 8</b> - Resultados obtidos do planejamento fatorial $3^2$ da pirólise em leito fixo .....	42
<b>Tabela 9</b> - Dados da análise estatística do planejamento fatorial $3^2$ considerando rendimento de biochar .....	42



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\beta$	Taxa de Aquecimento	[°C/min]
$D_{ps}$	Diâmetro de Sauter	[ $\mu\text{m}$ ]
$d_p$	Diâmetro médio da partícula	[ $\mu\text{m}$ ]
$\bar{D}$	Diâmetro médio de Sauter	[ $\mu\text{m}$ ]
$\rho_p$	Massa específica da partícula	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\epsilon$	Variável na escala real	[-]
$x_i$	Massa retida	[g]
X	Percentual passante	[-]
T	Temperatura de reação	[°C]
t	Tempo de residência	[min]
R	Coefficiente de determinação	[-]

## SUBÍNDICES

$f$	Final
$i$	Inicial
$des$	Deslocado
$pic$	Picnômetro
$s$	Sólido seco
$p$	Partícula
n	Número de termos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1.1 Objetivos específicos.....</b>	<b>13</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Pirólise de biomassa .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Aspectos tecnológicos e operacionais da pirólise .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Pirólise em leito fixo .....</b>	<b>24</b>
<b>2.4. <i>Erythrina Poeppigiana</i> .....</b>	<b>26</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Caracterização Física da Biomassa.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.1 Obtenção das amostras .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.2 Tamanho e forma das partículas.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.3 Massa específica aparente.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Caracterização Química da Biomassa .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1 Análise imediata.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1.1 Teor de umidade .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1.2 Teor de voláteis .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1.3 Teor de cinzas .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.5 Teor de carbono fixo .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.6 Análise termogravimétrica .....</b>	<b>33</b>
<b>3.3 Pirólise em Leito Fixo.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3.1 Planejamento experimental .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.2 Procedimento experimental .....</b>	<b>35</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Caracterização físico-química das partículas .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Pirólise em reator de leito fixo.....</b>	<b>43</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética para suprir os avanços tecnológicos e o aumento populacional tornam a produção de energia limpa uma questão urgente para as nações em todo mundo frente às mudanças climáticas e o aquecimento do planeta. De acordo com EI (Instituto de Energia, Revisão Estatística da Energia Mundial 2023; 72ª edição), os desafios e incertezas enfrentados pelo sistema energético global estão no auge em quase 50 anos. Os combustíveis fósseis são ainda a principal fonte de energia do mundo. Em 2022, eles atenderam 82% do consumo primário, que aumentou em 1%. Após a queda de demanda durante a pandemia, uma crise energética impulsionada pela guerra da Rússia e Ucrânia acarretou oscilações no mercado mundial, assim tem-se que as emissões de dióxido de carbono decorrentes do uso de energia continuam crescendo, com uma alta de 0,8% em 2022. (ENERGY INSTITUTE, 2023).

As principais fontes e tecnologias energéticas de baixo carbono que existem atualmente são: energia solar e eólica, biomassa, hidrogênio azul e verde, captura, uso e armazenamento de carbono (CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilisation and Storage*) e remoção de dióxido de carbono (CDR, do inglês *Carbon Dioxide Removal*) (ENERGY INSTITUTE, 2023). Para alcançar uma rápida e profunda descarbonização, o desafio é aplicá-los em ritmo e escala sem precedentes.

Dentre as fontes alternativas, a biomassa é uma promissora fonte de energia sustentável, devido à sua alta diversidade e disponibilidade (GORDON *et al*, 2017). Define-se biomassa como todo material orgânico biodegradável derivado de animais, plantas ou microorganismos, incluindo-se produtos, subprodutos, resíduos provenientes de atividades agrícolas e resíduos orgânicos não fósseis produzido por resíduos industriais e municipais. Pode ser considerada como uma mistura de recursos orgânicos e quantidades menores de minerais, contém carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cloro (Szyszlak-Barglowicz *et al*, 2012). A biomassa é uma fonte de extrema importância usada para gerar aplicações elétricas e térmicas (BASU *et al*, 2010).

No Brasil, considerando resíduos de biomassa, há um potencial relevante de resíduos florestais para geração de energia. De acordo com o IBAMA, na Portaria Normativa 302/84, “conceitua-se resíduos florestais como sobras de material, que não objeto prioritário da atividade, resultante da alteração sofrida pela matéria-prima florestal quando submetida à ação exterior através de processos mecânicos, físicos e, químicos.”

A *Erythrina Poepigiana*, popularmente conhecida como Mulungu do alto, é uma árvore nativa da família *Fabaceae* com ocorrências confirmadas na Região Sul, Sudeste e Centro-oeste. Como várias espécies são ornamentais, elas são amplamente distribuídas em

relação às regiões de origem (Lorenzi,1992). As folhas e flores de várias espécies do gênero *Erythrina* são usadas tradicionalmente para aliviar ansiedade e insônia, assim os extratos de diferentes espécies passaram a ter suas propriedades fitoquímicas e farmacológicas investigadas (Flausino Jr.,2006). Como são biomassas nativas, torna-se interessante o estudo e aplicação destas para fins energéticos.

Existem várias rotas para recuperação de energia a partir de biomassa, uma delas é a conversão termoquímica. Esta permite a transformação da biomassa em recursos energéticos, como carvão, líquidos (bio-óleo) e gases. Dentre todas as técnicas de conversão de biomassa, o processo de pirólise oferece uma série de benefícios que incluem menos emissões de poluentes e maior possibilidade de aplicação dos subprodutos.

O processo de pirólise possui três etapas: a dosagem e preparação da matéria-prima, a transformação da matéria orgânica e, por fim, a separação dos produtos (biocarvão, bio-óleo e gás). Os principais fatores que influenciam na distribuição dos produtos são a taxa de aquecimento, temperatura final, pressão e composição da matéria-prima (Miandad *et al*,2017).

O biocarvão, também conhecido como carvão vegetal ou terra preta, é um material carbonizado proveniente da pirólise de biomassa. Como afirmou o renomado cientista Johannes Lehmann (2021), "o biocarvão apresenta propriedades únicas que o distinguem como um agente transformador nos sistemas agrícolas". Este composto orgânico não apenas se mostra como uma alternativa sustentável para o sequestro de carbono, mas, como ressaltado por Glaser et al. (2001), também tem o potencial de "melhorar a fertilidade do solo, promover a retenção de água e contribuir para a mitigação das mudanças climáticas através da redução de emissões de gases de efeito estufa". À medida que a busca por práticas agrícolas mais eficientes e amigáveis ao meio ambiente cresce, o biocarvão emerge como uma solução inovadora, destacando-se por seus benefícios multifacetados para o solo e o clima.

## **1.1 Objetivos**

Diante do exposto, afim de contribuir com o aproveitamento de resíduos florestais provenientes da *Erythrina Poepigiana*, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a produção de biocarvão a partir do processamento destes resíduos pela pirólise em leito fixo.

### **1.1.1 Objetivos específicos**

Para tanto, teve-se como objetivos específicos:

- Conhecer as propriedades físico-químicas da *Erythrina Poepigiana* afim de avaliar o potencial de uso energético deste material;

- Investigar o efeito da temperatura de reação, do tempo de residência e da taxa de aquecimento sobre o rendimento dos produtos obtidos na pirólise convencional deste resíduo em leito fixo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico é abordada a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento deste trabalho com base em análises da produção literária correspondente. São apresentados conceitos importantes sobre resíduos florestais e da agroindústria para produção de biocarvão, destacando-se os resíduos da *Erythrina Poepigiana*, e sobre os modos de reaproveitamento destes através de diversos tipos de pirólise de biomassa, em especial, os reatores de leito fixo e seus respectivos produtos gerados.

### 2.1 Pirólise de biomassa

A pirólise é um processo termoquímico que ocorre em atmosfera total ou parcialmente livre de oxigênio na faixa de temperatura de 300 a 700 °C. De acordo com Basu (2010), dentre as tecnologias de conversão termoquímica de biomassa, a pirólise consiste na recuperação de energia contida nela pela sua decomposição gerando produtos com maior densidade energética, a saber: o bio-óleo, o biocarvão e o gás (WANG et al., 2019).

Pode-se definir a biomassa como matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. Isto também deve incluir produtos, subprodutos, resíduos da agricultura, da silvicultura e das indústrias relacionadas (UNFCCC, 2005). Do ponto de vista da ecologia, a quantidade total de matéria viva existente em um ecossistema ou uma população animal ou vegetal.

As fontes orgânicas de origem vegetal usam plantas que através da fotossíntese, capturam energia solar para transformação em energia química. As de origem animal, os quais possuem alto teor de carbono e nutrientes, são usadas por meio de processos de biodigestão anaeróbica. Um dos aspectos da biomassa de origem vegetal é sua baixa densidade espacial, exigindo-se esforços na coleta e transporte para a concentração do insumo utilizado. A necessidade do descarte com destinação adequada dos resíduos de biomassa é um problema vinculado a essa característica (CGEE,2001). Busca-se priorizar a utilização de resíduos de outros usos de biomassa, como é feito com o bagaço de cana, palha de arroz, restos de serrarias e resíduos de árvores na indústria de celulose, que possam ser transportados a baixo custo à proximidades das zonas de produção para parques de tratamentos e promover recuperação energética no processamento de subprodutos superando obstáculos vinculados ao transporte.

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente pela celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas (MAKENDRY,2002). De acordo com Basu (2010), os principais constituintes da biomassa seguem proporções na faixa de 40 a 44% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 18 a 35% de

lignina. Segundo Yang (2007), a celulose, hemicelulose e lignina correspondem, respectivamente a 40-60, 20-40, e 10-25% em peso da biomassa lignocelulósica.

Dependendo do tipo de biomassa, as variações na composição lignocelulósica acarretam diferentes energias internas e estabilidade térmicas nas reações que envolvem sua decomposição. Além disso, fatores como a espécie vegetal, idade da planta e dos seus tecidos influenciam nas proporções das estruturas lignocelulósicas (BASU,2010).

i. Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo formado por moléculas de glicose que compõe parte da estrutura das paredes celulares dos vegetais (YANG *et al.*, 2007). A molécula de celulose tem estrutura semelhante em todos os tipos de biomassa, alterando apenas o grau de polimerização. Durante a pirólise, a degradação da celulose ocorre na faixa de 250 a 380 °C (CHEN *et al.*, 2013).

ii. Hemicelulose

Por sua vez, a hemicelulose é um hetero polissacarídeo formado por hexoses, pentoses e ácidos urônicos. São polímeros com baixo grau de polimerização, ramificados e amorfos (BASU,2010). A junção das moléculas de celulose e hemicelulose é chamada de holocelulose. A desintegração da hemicelulose em processo pirolítico ocorre na faixa de 125 a 250°C (CHEN *et al.*, 2013).

iii. Lignina

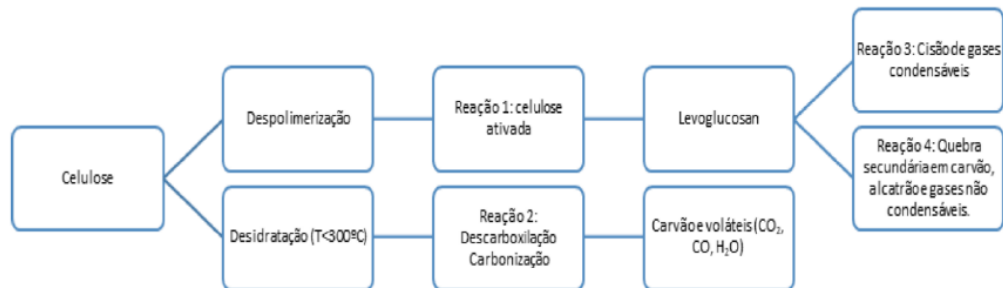
A lignina é uma molécula polimérica tridimensional, sua principal função é ser o agente ligante dos componentes fibrosos, formando-se um complexo lignocelulósico com a celulose e a hemicelulose. (YAMAN, 2004). Além disso, dá proteção para a planta dos ataques de microrganismos, garante rigidez e impermeabilidade (MOHAN *et al.*, 2006). A fragmentação da lignina durante a pirólise inicia-se a 185°C e continua até temperaturas superiores a 500°C (CHEN *et al.*, 2013).

Além dos componentes em maior proporção, na composição da biomassa apresentam-se extrativos orgânicos e minerais inorgânicos, presentes nas cinzas, que são substâncias de baixo peso molecular (SANTOS *et al.*, 2012). Elas compõem menos que 1% em peso na maioria das biomassas (BASU,2010).

Em particular, a celulose é o principal constituinte de plantas superiores, incluindo madeira, algodão, linho, palhas de cereais, etc. Isso representa um vasto potencial de matéria-prima para várias indústrias e criou um grande interesse de pesquisa (SUN *et al.*, 2004).

O processo de pirólise da celulose, inicia-se com a fragmentação da molécula através da despolimerização (transglicosilação) formando anidrocелulose e levoglucosan. Levoglucosan (1,6-anidro- $\beta$ -d-glucopiranos) é um complexo ativo com um grau de polimerização de cerca de 200-250 unidades de monômero, sendo um produto intermediário favorecido sob altas taxas de aquecimento e temperaturas ( $>300^{\circ}\text{C}$ ), mas com aumento da temperatura em níveis acima de  $530^{\circ}\text{C}$  sua formação diminui (BORÉL, 2018). As etapas consequentes da pirólise da celulose são expostas na Figura 1, as quais geram variados produtos como furfural, furano, óxidos, ácidos entre outros.

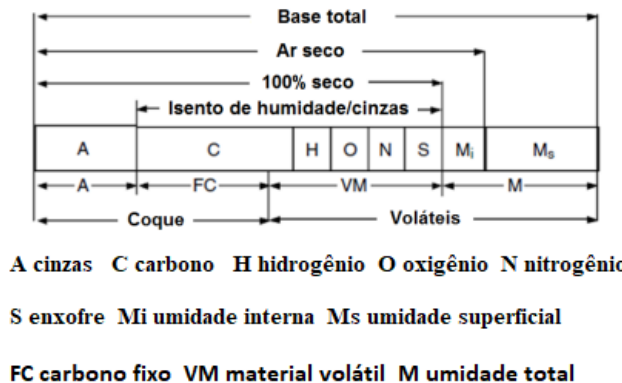
Figura 1- Etapas da degradação da celulose. Adaptado de BASU (2010).



Fonte: BASU, (2010).

A Figura 2 apresenta maneiras de diferenciar a caracterização das partículas de biomassa. A composição da biomassa é expressa geralmente em bases de análises diferentes, sendo as mais utilizadas: como recebido ou base total, ar seco, 100% seco e isento de umidade/cinzas.

Figura 2 – Bases de análise da composição da biomassa



Fonte: Adaptado de Basu (2010)



O estudo dos aspectos cinéticos é essencial para a compreensão dos mecanismos e dos modelos matemáticos dos processos de pirólise, os quais podem levar ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal. Além disso, à medida que o comportamento da pirólise está diretamente relacionado à composição química do carvão, os parâmetros cinéticos correspondentes obtidos a partir da análise térmica podem ser usados para a caracterização da biomassa (FIGUEREDO *et al.*, 1999).

Os métodos térmicos de análise são importantes na investigação dos processos de pirólise de biomassa, especialmente a análise termogravimétrica (TGA), em combinação com diversas outras técnicas (NAKAI *et al.*, 2007). Há duas abordagens experimentais para a obtenção de dados, via termogravimetria: dinâmica e isotérmica. Na primeira abordagem, as amostras estão submetidas a um programa controlado de temperatura, usualmente à taxa constante. Já na segunda, as amostras são aquecidas à temperatura de reação e são posteriormente mantidas nessa temperatura por um tempo predeterminado (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

A pesquisa dos termos “*pyrolysis AND biomass*” no campo amostral *Article title, abstract and keywords* na plataforma *Scopus* com restrição de dados entre os anos 2000 a 2023 e limitado para área da Engenharia Química permitiu identificar 8.165 documentos.

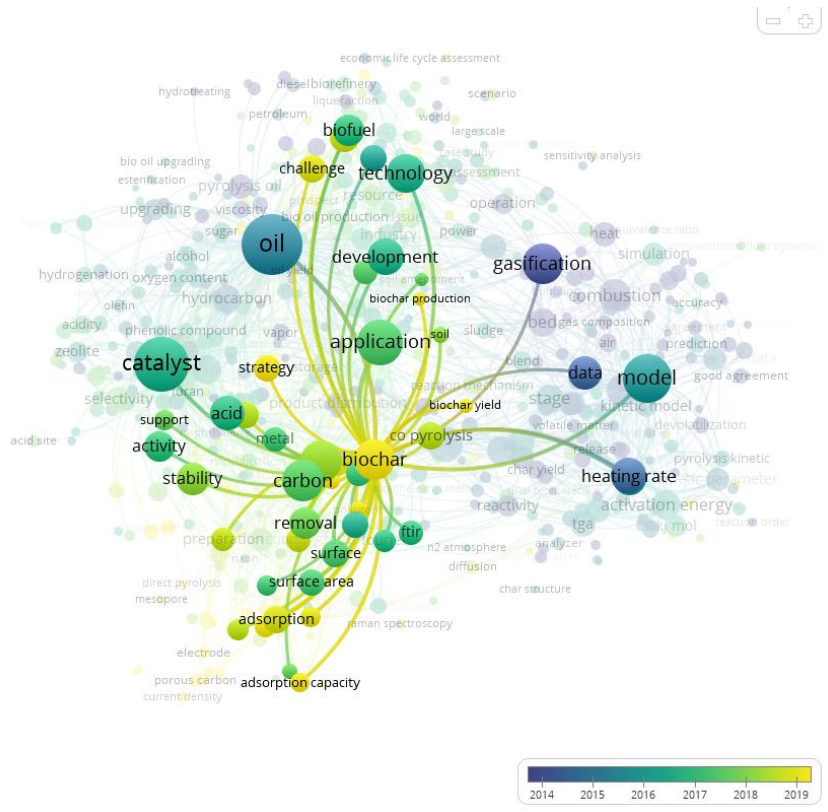
Para otimizar a relevância dos dados em função dos objetivos deste estudo, criou-se um mapa de Visualização de sobreposição baseando-se nas palavras-chaves dos dados textuais nos resumos e conclusões, restringindo-se à ocorrência mínima de 17 vezes, e sendo eliminados verbos, siglas e termos usuais. A Figura 3 expõe este mapa com ênfase na análise do biocarvão (*biochar*) em que as cores representam parâmetros em fatores por ano. Nota-se que o termo se encontra próximo da palavra “aplicação” e a relevância dos estudos que envolvem as aplicações do biocarvão são os mais atuais frente aos dados consultados. Os termos “capacidade de adsorção” e “área superficial” estão vinculados as palavras “desafios” e “estratégias”.

Analisando o contexto histórico, Amaral (2010) destaca que, com o início da Revolução Industrial, despertou-se a era dos combustíveis de origem fóssil. O carvão mineral foi o primeiro desses combustíveis utilizados em grande escala, até a década de 60, era a principal fonte primária de energia quando foi ultrapassado pelo petróleo.

Na década de 80 do século passado, comercializaram-se os reatores de pirólise rápida visando a maximização do rendimento líquido (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). O surgimento de combustíveis líquidos (etanol) na década de 90 estimulou a utilização de biomassa para geração de energia elétrica, retomando-se a aplicação de processos como o uso de gaseificadores, em que a biomassa é transformada em gás combustível de composição variada.

Aplica-se ciclos de vapor, com o uso de tecnologias comerciais e consolidadas no atendimento de usinas de cana de açúcar e celulose no Brasil e no mundo (CGEE,2001).

Figura 3- Visualização de sobreposição do mapa bibliométrico referente à consulta “*pyrolysis AND biomass*” em 19 de setembro de 2023 na plataforma Scopus.



Fonte: Do autor, (2023).

As plantações energéticas também se expandem para atender à crescente demanda de biocombustíveis. Os biocombustíveis são os combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos derivados da biomassa, quer sejam de organismos vivos ou através de seus processos metabólicos. A primeira geração de biocombustíveis engloba derivados de matérias-primas, pela sua constituição em açúcar, amido e óleo, em que são aplicados processos de conversão por hidrólise/fermentação e prensagem/esterificação. A segunda geração trata dos produtos produzidos pela biomassa lenho-celulósica de plantas *herbáceas* e *perenes*, sendo a pirólise uma das alternativas tecnológicas (WBCSD, 2010).

O biocarvão é uma matriz com estrutura fina e composta de carbono. Tem sido frequentemente empregado em aplicações de controle de poluição pois possui excelentes propriedades de adsorção além de ter uma área superficial específica elevada (XU *et al.*, 2019).

O biocarvão contém várias propriedades, como alta variabilidade devido à ampla gama de matérias-primas disponíveis e temperatura empregada na sua produção, além de possuir uma riqueza de nutrientes em comparação ao carvão feito de esterco ou palha (GUNARATHNE *et al.*, 2019).

Analisando os benefícios econômicos da produção de biocarvão, tem-se potencial elevado para aumentar o rendimento e os lucros das colheitas porque o excedente produzido ajuda a manter uma economia estável. Também pode trazer benefícios agrônômicos significativos, como a redução de fertilizantes, da necessidade de sementes e irrigação. Tais fatores podem afetar o equilíbrio de mercado criado por custos mais baixos de produção agrícola e o aumento da oferta de *commodities* (NIE *et al.*, 2021).

O biocarvão feito de resíduos sólidos urbanos tem maior quantidade de carbono orgânico e aromaticidade do que os carvões ativados disponíveis comercialmente, beneficia as características químicas e biológicas do solo (GUNARATHNE *et al.*, 2019). O aumento da qualidade do solo e a aceleração do processo de compostagem são auxiliados pelas temperaturas impostas no processo de pirólise (AHMAD *et al.*, 2022).

## 2.2 Aspectos tecnológicos e operacionais da pirólise

Dentre os diversos processos termoquímicos, a pirólise tem recebido considerável atenção recentemente devido à sua simplicidade e rapidez. A técnica de pirólise pode produzir produtos versáteis de fácil manuseio, ao contrário de outras técnicas de conversão termoquímica (LEE *et al.*, 2013).

A variação dos parâmetros configura diferentes tipos de pirólise conduzindo a obtenção de diferentes rendimentos dos produtos, conforme a Quadro 1.

Quadro 1- Tipos de pirólise

Técnica	Tempo de residência	$\beta$ (°C/min)	Temperatura Final (°C)	Produtos
Carbonização	Dias	Baixa	400	Carvão
Convencional	5 a 30 minutos	Muito baixa	600	Carvão
Rápida	<2 segundos	Muito alta	<650	Bio-óleo e gás
Ultra-rápida	<0,5 segundos	Muito alta	$\pm 1000$	Químicos e gás
A vácuo	2 a 30 segundos	Moderada	400	Bio-óleo
Hidropirólise	<10 segundos	Alta	<500	Bio-óleo
Metanopirólise	<10 segundos	Alta	>700	Químicos

A pirólise lenta, por exemplo, ocorre em baixas temperaturas e em pressões atmosféricas ou ligeiramente superiores. Esse processo é conhecido por favorecer a produção de carvão vegetal. Saowanee Wijitkosum (2021), estudou a produção de biochar de alta qualidade a partir de resíduos agrícolas, como palha de arroz e casca de milho realizando a pirólise lenta em temperaturas relativamente baixas e taxas de aquecimentos lentas, permitindo-se maior rendimento de carvão, com estrutura porosa e baixo teor de impurezas. Este foi testado como emenda de solo em laboratório e campo, o qual melhorou significativamente as propriedades do solo, incluindo a retenção de água, a capacidade de troca de cátions e a fertilidade do solo.

Em contraste, a pirólise rápida envolve taxas de aquecimento muito mais elevadas (geralmente acima de 500°C) conhecida por produzir bio-óleo em maior quantidade, mas com características variáveis de qualidade (OASMAA *et al.*, 1999).

Um estudo recente realizado por Smith *et al.* (2021) investigou a produção de biocarvão a partir de resíduos florestais por meio da pirólise convencional. Neste estudo, resíduos de madeira foram submetidos a temperaturas controladas e ausência de oxigênio para gerar biocarvão. Os resultados revelaram que a pirólise convencional produziu biocarvão com características favoráveis, incluindo alto teor de carbono fixo e baixo teor de voláteis, tornando-o adequado para diversas aplicações, como melhoria do solo e armazenamento de carbono.

A compreensão do processo em sua natureza multiescalar e multifásica é de extrema importância. Sob perspectiva macroscópica, a decomposição térmica da biomassa ocorre em três etapas (BASU,2010):

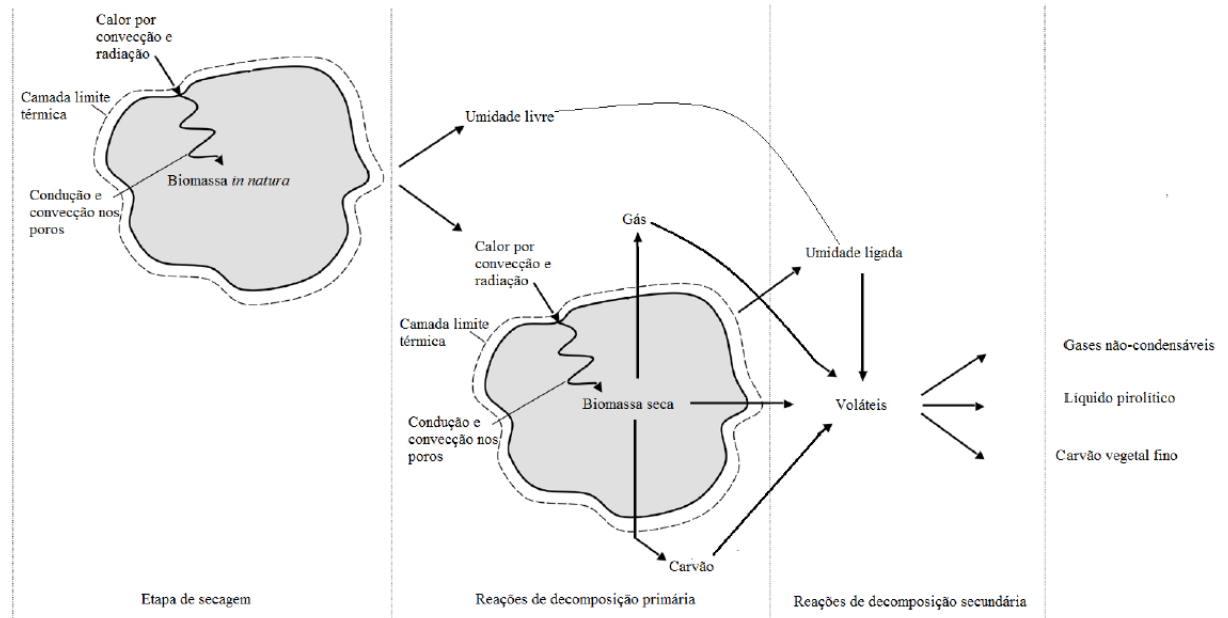
- i. Secagem ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ): o aquecimento inicial a  $100^\circ\text{C}$  provoca evaporação da umidade livre;
- ii. Pirólise primária ( $200\text{-}600^\circ\text{C}$ ): ao proceder o estágio de liberação dá água ligada e gases de baixo peso molecular e.g.  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  ( $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ), macromoléculas da biomassa se decompõem em carvão, gases condensáveis (vapores e precursores do líquido pirolítico e gases não condensáveis;
- iii. Pirólise secundária ( $300\text{-}900^\circ\text{C}$ ): ocorre a quebra secundária das moléculas dos gases não condensáveis mediante reações de isomerização, condensação ou polimerização em carvão adicional.

A Figura 4 esquematiza o mecanismo da pirólise de uma partícula de biomassa, a equação que descreve o processo global de transformação de biomassa em carvão vegetal, líquidos pirolíticos e gases não condensáveis é conforme Equação 1 (BASU, 2010).

$$(C_n H_m O_p) = \sum_{\text{líquido}} C_x H_y O_z + H_2 O + \sum_{\text{gás}} C_a H_b O_c + C_{\text{carvão}} \quad (1)$$

O processo de decomposição abrange uma série de complexos fenômenos de transferência de calor e massa, tanto intra como extra-partícula.

Figura 4- Pirólise de uma partícula de biomassa



Fonte: BOREL (2018).

Esses fenômenos incluem a difusão de massa através das partículas em decomposição, bem como a condução de calor dentro das partículas. Além disso, a transferência de calor por convecção na vizinhança das partículas e a transferência de massa entre as partículas e a fase fluida circundante desempenham papéis fundamentais no processo. Esses eventos de transferência de calor e massa são cruciais para compreender e controlar eficazmente a cinética da decomposição de biomassa (BASU,2010).

O aumento gradual da temperatura desde o centro em direção à periferia impulsiona a difusão dos componentes voláteis através das partículas carbonizadas que estão sob aquecimento, desencadeando alterações como encolhimento, expansão e surgimento de fissuras. Essas modificações têm um impacto significativo sobre a velocidade das reações químicas que ocorrem quando os componentes voláteis são transferidos da superfície das partículas para o interior da fase fluida por meio de convecção (BOREL,2018).

A dimensão e forma das partículas são fatores que afetam a taxa de aquecimento influenciando assim a composição do produto obtido. Quanto maior a dimensão física da partícula, maior a resistência à difusão dos produtos primários, favorecendo as reações

secundárias (MACEDO,2012). Segundo Sales (2020), os fatores que podem interferir na qualidade do peneiramento são a taxa de alimentação, formato das partículas e o tempo de peneiramento. Segundo Cremasco (2018), uma das formas de caracterizar as partículas de um sistema é através do Diâmetro de Sauter ( $D_{p_s}$ ).

Hanandeh *et al.* (2021) avaliaram o poder calorífico do carvão da casca de carvalho e recomendaram que a temperatura seja maior que 450°C e  $d_p < 1000\mu\text{m}$  devido à melhor carbonização de partículas menores.

Zaman *et al.* (2018) avaliaram os rendimentos de pirólise de casca de palma em leito fixo. O rendimento gasoso foi mais alto em  $d_p < 0,355\text{mm}$  com  $T = 600^\circ\text{C}$ . O maior rendimento de óleo foi a 400°C com  $d_p < 0,355\text{mm}$  e o maior rendimento de carvão ocorreu a 400°C com maior tamanho de partícula ( $1\text{mm} < d_p < 2\text{mm}$ ).

Diversos parâmetros operacionais influenciam o processo de pirólise afetando as reações secundárias e o rendimento dos produtos obtidos: a temperatura final, a taxa de aquecimento, o tempo de residência das fases sólida, líquida e gasosa no interior do reator, a pressão de operação a atmosfera gasosa, dentre outros.

A temperatura de pirólise é um dos fatores críticos, afetando a distribuição de produtos. A taxa de aquecimento também desempenha um papel importante na composição dos produtos. Taxas de aquecimento mais rápidas tendem a promover a formação de gases, enquanto taxas mais lentas podem aumentar a produção de bio-óleo (Oasmaa & Czernik, 1999).

O tempo de residência da biomassa no reator de pirólise é outro parâmetro crítico, com tempos mais longos favorecendo a produção de bio-óleo de alta qualidade (Mohan *et al.*, 2006).

O rendimento de bio-óleo é uma função da temperatura, com uma taxa de variação que atinge um ponto máximo. Além desse ponto máximo, aumentos subsequentes na temperatura favorecem a ocorrência de reações de gaseificação. Essas reações de gaseificação, por sua vez, induzem o craqueamento secundário dos componentes condensáveis, resultando em um aumento no rendimento da fração de gás não condensável e água, às custas de uma diminuição na produção de bio-óleo (MACEDO, 2012).

No Quadro 2 exemplifica-se estudos de pirólise com diferentes fontes de biomassa, incluindo madeira, resíduos agrícolas e sementes de plantas oleaginosas. Os rendimentos de subprodutos são apresentados como proporções em relação à biomassa inicial.

Quadro 2 – Estudos de pirólise de diferentes fontes de biomassa.

Fonte de Biomassa	Autores	Temperatura (°C)	$\beta$ (°C/min)	Tempo de residência (s)	Rendimento (%)
Madeira de Eucalipto	CHEN, X. <i>et al.</i> (2016)	300-400	2	900-1200	Biocarvão (70%), Bio-óleo (20%), Gases (10%)
Palha de Trigo	LIU, R. <i>et al.</i> (2013)	300-450	1	1800-2400	Biocarvão (75%), Bio-óleo (15%), Gases (10%)
Sementes de Pinhão Manso	De Oliveira, A. L. <i>et al.</i> (2014)	250-350	3	600-900	Biocarvão (65%), Bio-óleo (25%), Gases (10%)
Madeira de Mogno	Li, X. <i>et al.</i> (2015)	280-400	2.5	1200-1500	Biocarvão (80%), Bio-óleo (15%), Gases (5%)
Bambu	Chen, D. <i>et al.</i> (2019)	300-450	1.5	2000-2500	Biocarvão (70%), Bio-óleo (20%), Gases (10%)

### 2.3 Pirólise em leito fixo

A escolha do tipo de reator é importante no processo de pirólise. Ele é a principal parte de um equipamento de pirólise. No seu interior ocorrerá a conversão termoquímica da biomassa.

Os tipos de reatores mais utilizados para pirólise de biomassa são o de leito fixo, leito fluidizado, forno aquecido, cone rotativo, ablativo, parafuso e a vácuo (BRIDGWATER, 2012). A escolha da tecnologia influencia muitos parâmetros, como o tamanho de partícula da matéria-prima, a taxa de transferência de calor e o tempo de permanência do sólido e dos voláteis (JAHIRUL *et al.*, 2012).

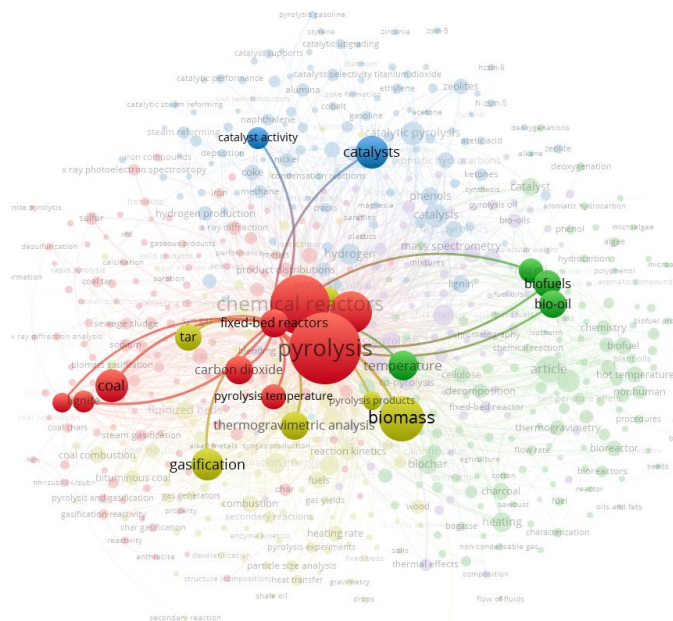
O reator de leito fixo é o mais fácil de ser projetado e por isso é o meio mais simples de estudo em escala laboratorial. Ele consiste em uma estrutura tubular formada por quartzo, aço inoxidável ou ferro fundido que é aquecido externamente por um forno elétrico (MORAES *et al.*, 2012).

A biomassa compõe a parte estacionária dentro do reator, onde há uma atmosfera anaeróbica que pode ser mantida pela circulação de um gás inerte em meio as partículas armazenadas no leito. Uma das vantagens desse processo é a utilização de uma boa quantidade de biomassa, garantindo um balanço de massa eficiente na recuperação da fase gasosa, líquida e sólida dos produtos formados (LE BRECH *et al.*, 2016).

Assim, reatores de leito fixo tornam-se mais atrativos, devido à sua alta eficiência, baixo custo, facilidade de construção, operação, controle automático e menor grau de cisalhamento. No entanto, essa configuração, pode ser mais influenciada por limitações de transferência de massa e calor, refletida, por exemplo, pela relação geométrica do reator (XU *et al.*, 2000).

A consulta dos termos “*fixed bed AND pyrolysis*” na plataforma *Scopus* restringindo-se estudos científicos do ano de 2000 a 2023 e limitado para área da Engenharia Química permitiu identificar 1.718 documentos. Na Figura 5, observa-se a visualização de rede de coocorrência, com mínimo de 10 coocorrências de palavras-chaves, nota-se palavras relevantes como carvão, análise termogravimétrica, biocombustíveis e atividade catalítica. Estes termos estão vinculados com os métodos de análise térmica e aplicações dos subprodutos obtidos.

Figura 5- Rede da consulta “*fixed bed AND pyrolysis*” no dia 20 de setembro de 2023.



Fonte: Do autor, (2023)



Sushil Adhikari *et al.* (2012) estudou a pirólise catalítica de algas verdes para produção de hidrocarbonetos utilizando catalizador  $H^{+ZSM-5}$  em reator de leito fixo. A energia de ativação média para a zona de pirólise foi de 109,1 kJ/mol. A pirólise de algas deu um rendimento de bio-óleo de 52,7% em peso, representando 60,7% em peso de rendimento de carbono. O estudo descobriu que à medida que a carga do catalizador aumentou de zero para nove vezes a biomassa, o rendimento de carbono dos hidrocarbonetos aromáticos aumentou de 0,9 para 25,8% em peso.

O reator de leito fixo não é muito aplicável na indústria, contudo é um bom instrumento para determinar os parâmetros da pirólise e sua influência nos produtos obtidos (CZAJCZYNSKA *et al.*, 2017).

#### **2.4. *Erythrina Poeppigiana***

O gênero *Erythrina* está na subfamília *Faboideae* da família Fabaceae. O nome é derivado da palavra grega ‘*erythros*’ que significa vermelho e faz alusão à cor das flores e sementes de muitas espécies. As espécies de *Erythrina* possuem uma vasta diversidade morfológica, são arbustos ou árvores que apresentam algumas características que facilitam sua identificação, como folhas trifolioladas, estípelas glandulares na base dos folíolos, acúleos no caule, ramos e/ou folhas, inflorescência em pseudorracemos eretos ou pêndulos, flores em sua maioria com estandarte vermelho, rosa ou laranja, com exceção de algumas espécies que apresentam outras cores como amarelo esverdeado, branco ou pálido (MARTINS, 2014).

A *Erythrina Poeppigiana* (Figura 6) é uma árvore de caule múltiplo, muitas vezes espinhosa, com uma copa extensa, que atinge uma altura de até 20-30 metros (POWELL e WESTLEY 1993). A madeira é caracterizada por abundante parênquima axial e radial de paredes finas. É macio, leve (gravidade específica aproximadamente 250 kg/m<sup>3</sup>) de cor alaranjada (CATIE, 1997).

É uma espécie importante em sistemas agroflorestais (Russo, 1990). Também é valorizada por sua alta produção de adubo verde e cobertura morta, suas propriedades de fixação de nitrogênio e sua tolerância a desbrotas frequentes e de longo prazo para ajustar o sombreamento da planta principal da cultura. (CATIE, 1997).

No Brasil, ocorrem cerca de 246 gêneros e 2.999 espécies (BFG 2018). Em terras brasileiras está entre as principais famílias que compõem a flora dos diferentes ecossistemas (SOUZA *et al.*, 2005).

A consulta realizada na plataforma *Scopus* do termo “*Erythrina Poeppigiana*” permitiu identificar 118 trabalhos científicos publicados de 1982 a 2023.

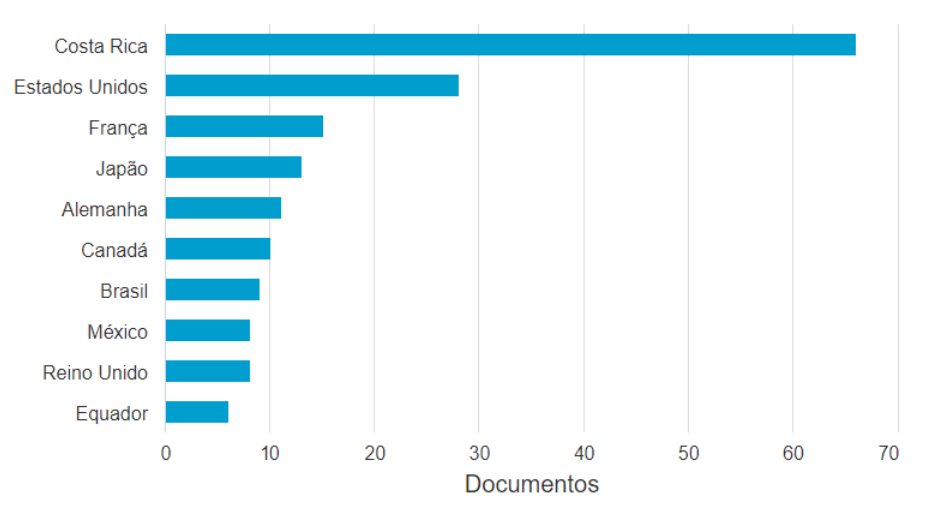
Figura 6- *Erythrina Poeppigiana*



Fonte: <https://catalogofloravalleaburra.eia.edu.com>

A Figura 7 mostra os principais países com documentos publicados. O Brasil está inserido entre os 10 países em destaque.

Figura 7- Publicações por países consulta “*Erythrina Poeppigiana*” no dia 20 de setembro de 2023



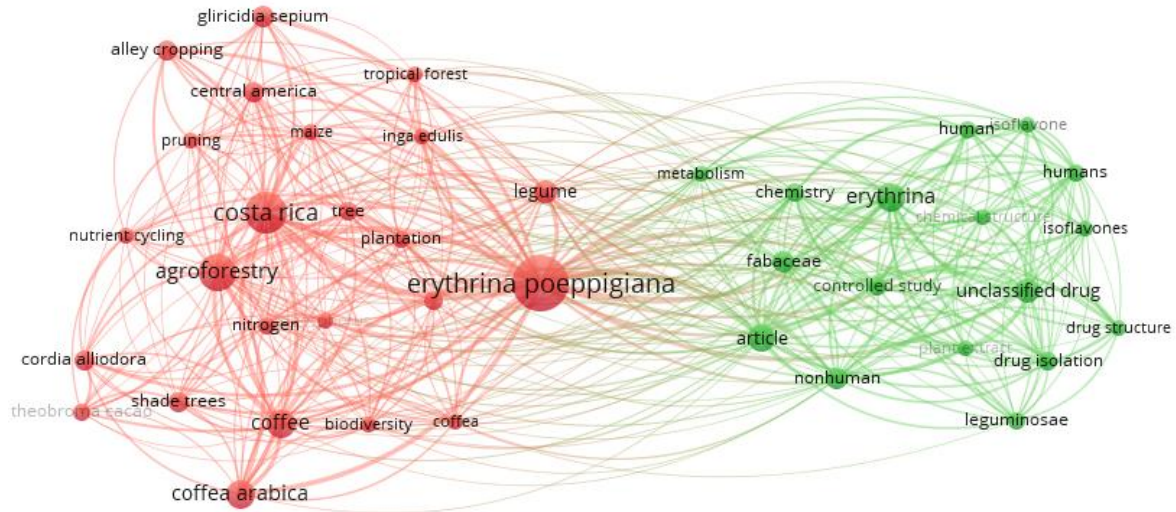
Fonte: Do autor, (2023)

Como pode ser notado na Figura 7, o Brasil ocupa a 7ª posição entre os 10 países que mais estudaram essa espécie.

O mapa de coocorrência das palavras-chaves, construído para os 118 documentos é apresentado na Figura 8.

Como pode ser visto na Figura 8, destacam-se dois *clusters*: um relacionado ao âmbito agroflorestal e outro medicinal.

Figura 8- Visualização de rede da consulta “*Erythrina Poeppigiana*”



Fonte: Do autor, (2023)

No âmbito agroflorestal uso da *Erythrina Poeppigiana* podada como sombra de árvores e plantações de café é aparentemente uma prática antiga na Costa Rica (CATIE, 1997). Catie (1997) avaliou a quantidade de biomassa produzida pelas desbrotas da *Erythrina Poeppigiana* usada como sombra de lavouras de café plantadas na densidade de 280 árvores/hectare sob diferentes frequências de poda. Os resultados mostraram que a quantidade de nitrogênio removido é semelhante para desbrotas uma e duas vezes por ano, mas é menor para três vezes no ano. A quantidade de nitrogênio removido do solo foi de aproximadamente 230 kg/ha/ano nos dois primeiros casos e 170 kg/há/ano no último. Observou-se que existe um suprimento de nutrientes considerável no sistema com árvores de sombra, quando são podadas periodicamente. Sugere-se ampliar as pesquisas da espécie, como técnicas de produção de biomassa mais altas, seleção de material genético e conversão de folhas em fontes alimentares e de valor agregado, como farinha e pellets por exemplo. Destacou-se a possibilidade de restauração de áreas degradadas e savanas improdutivas por meio do plantio de grandes mudas que melhorariam o solo adicionando biomassa.

No âmbito medicinal, Barros *et al.* (2021), da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, estudou as propriedades da semente da *Erythrina Poeppigiana* como purificador do

inibidor de tripsina Kunitz (KTI), que são enzimas que têm a capacidade de se ligar à enzima tripsina, impedindo sua ação sobre as proteínas. A associação das características físico-químicas da *Erythrina* associadas ao inibidor fora investigada, demonstrando propriedades antimicrobianas, antiaderentes e antibiofilme contra bactérias Gram-positivas e negativas. Dadas suas propriedades, a *Erythrina* pode ser usada para projetar novos protótipos de medicamentos.

Kiyomi *et al.* (2021), investigou uma isoflavona isolada da *Erythrina Poeppigiana* ((*S*)-*Erypoeigin K*). É um novo inibidor da *topoisomearase Ila* em células cancerígenas gástricas humana. Estudos indicaram claramente a ligação específica do isômero (S) ao sítio ativo do *Topo Ila* envolvendo ligações de hidrogênio que ajudam a estabilizar o complexo de clivagem. A isoflavona apresentou potente atividade citotóxica, no qual a análise do ciclo celular mostrou parada acentuada na fase G2 em duas células cancerígenas investigadas. O estudo sugere que a (*S*) *Erypoeigin K* atua como inibidor da *Topo II* para bloquear a transição G2/M das células cancerígenas.

Os documentos científicos consultados evidenciam o alto potencial medicinal dos isoflavonóides encontrados nas raízes, sementes, cascas e caule. Suas propriedades antimaláricas (HERLINA *et al.*, 2017) e sua atividade inibitória possui diversas aplicações e possibilidades no cenário biotecnológico e de medicamentos.

Não foram encontradas publicações sobre a investigação de processos de conversão termoquímica e uso de sistemas de pirólise da biomassa para aproveitamento dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana*, tornando-se assim importante a pesquisa e a finalidade deste estudo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

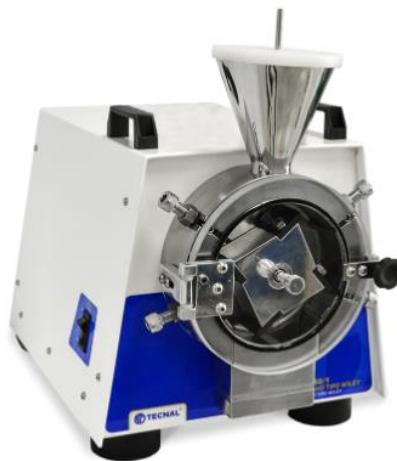
Nesta seção são apresentados o material, os resíduos da *Erythrina Poepigiana*, bem como a metodologia envolvida na caracterização das partículas, nos experimentos de pirólise em reator de leito fixo e para análise da produção do biocarvão.

#### 3.1 Caracterização Física da Biomassa

##### 3.1.1 Obtenção das amostras

Os resíduos da *Erythrina Poepigiana* foram fornecidos pela Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM), situada na Universidade Federal de Lavras (UFLA). A matéria lignocelulósica é composta por cascas, raízes com teor de umidade relativamente baixo. Realizou-se processamento prévio do material em um moinho de facas tipo *Willye* (Figura 9) com peneira de corte de 2 mm.

Figura 9- Moinho de facas



Fonte: [www.tecnal.com.br](http://www.tecnal.com.br)

##### 3.1.2 Tamanho e forma das partículas

Para realizar as análises físico-químicas das partículas e determinar a faixa granulométrica de operação, obteve-se o diâmetro médio das partículas ( $d_{mp}$ ) pelo processo de peneiramento com auxílio de um arranjo de peneiras da marca Bertel com aproximadamente 60g do material permanecendo em vibração por 10 minutos, em triplicata. Em primeiro momento, procedeu-se um conjunto de 6 peneiras com aberturas variando de 74  $\mu\text{m}$  a 1700  $\mu\text{m}$  (10 a 200 Mesh na escala Tyler). As peneiras utilizadas com Mesh +10, +16, +20, +42, +80, +200. Após conhecido o percentual de massa representativa na faixa granulométrica definida

para o processo de pirólise, procedeu-se o peneiramento da quantidade necessária para os experimentos.

Para obtenção da curva de distribuição cumulativa é necessário conhecer o percentual passante ( $X_i$ ) referente ao percentual de massa retida ( $x_i$ ) em cada peneira no qual calcula-se de acordo com a Equação 2 a seguir.

$$X_i = X_{i-1} - x_i \quad (2)$$

$$\text{Em que } x_i = \frac{\text{massa retida na peneira (g)}}{\text{massa total (g)}}$$

Obteve-se o gráfico de frequência plotando os dados  $x_i$  versus  $D_i$ , sendo este o Diâmetro de Sauter é calculado de acordo com a Equação 3.

$$D_{ps} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_i}} \quad (3)$$

Em seguida, avaliou-se os resultados com ajustes dos modelos de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Gates-Gaudin-Schumann (GGS) para descrever matematicamente a distribuição granulométrica.

É importante salientar que esses modelos são aplicáveis apenas quando se tem conhecimento da relação entre as peneiras.

Após determinação do modelo que melhor ajusta os dados amostrais, pode-se calcular o diâmetro médio de Sauter ( $\bar{D}$ ) por meio das equações expressas na Tabela 1.

Tabela 1- Equações dos modelos avaliados

Modelo	Diâmetro médio de Sauter
GGs	$\bar{D} = \frac{(m-1) \cdot k}{m} \quad (4)$
RRB	$\bar{D} = \frac{D'}{r(1 - \frac{1}{n})} \quad (5)$
	$r(m) = \int_0^{\infty} t^{m-1} e^{-t} dt \quad (6)$

### 3.1.3 Massa específica aparente

A massa específica aparente ( $\rho_p$ ) das amostras, previamente padronizadas com faixa granulométrica estabelecida, foi determinada através da picnometria líquida usando N-Hexano (LSChemicals, P.A;  $\rho_l = 0,661 \text{ g/cm}^3$ ) para a biomassa da *Erythrina Poepigiana*, após aferição

do volume dos picnômetros e registro da temperatura. A análise foi realizada em triplicata. A Figura X mostra os materiais utilizados no procedimento.

A massa específica aparente ( $\rho_p$ ) determinada pela técnica de picnometria consiste na imersão da massa da partícula, que não teve sua estrutura modificada pelo seu volume, em um recipiente preenchido por um líquido no qual o volume deslocado deste líquido será igual ao volume da partícula, calcula-se conforme a Equação 7.

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_{desl}} \quad (7)$$

$$\text{Em que: } V_{desl} = \frac{m_p + m_{pic} - m_{(pic+n-Hexano+p)}}{\rho_{n-Hexano}}$$

## 3.2 Caracterização Química da Biomassa

### 3.2.1 Análise imediata

As amostras dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana* foram submetidas a análise de teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo. Os métodos seguiram as normas da *American Society Testing and Materials* (ASTM) E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172 respectivamente. As análises foram realizadas no Laboratório de Operações em Sistemas Térmicos no DEG/UFLA.

#### 3.2.1.1 Teor de umidade

Determinou-se pela perda de massa de aproximadamente 2 g de biomassa colocadas em estufa de convecção natural a temperatura de  $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  até apresentar massa constante na tolerância de 0,001g. As amostras foram mantidas por aproximadamente 30 minutos em dessecador e, após, pesadas para determinação de massa seca. Foram realizados testes em duplicata. Obteve-se a umidade do material *in natura* e a umidade do material seco. O teor de umidade foi calculado pela diferença percentual entre a massa da amostra inicial e final após o processo de secagem.

#### 3.2.1.2 Teor de voláteis

Quantificou-se levando 1 g de amostra, padronizada e previamente seca, em um cadinho com tampa aquecido em um forno mufla (Monofásico ZEZIMAC) a uma temperatura de  $950^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ . Para isso, num primeiro momento, os cadinhos foram secos, tampados e colocados sobre a porta da Mufla por 2 minutos. Em seguida, eles são posicionados na parte externa próximo a porta por mais 3 minutos e posteriormente por 7 minutos no interior da mufla com porta fechada. Procedendo-se, as amostras foram levadas ao dessecador por 1 hora. A Figura X mostra a análise realizada em duplicata e a mufla a qual aplicou-se o procedimento.

Calculou-se o teor de voláteis conforme Equação 8.

$$\text{Voláteis (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:  $m_i$  é a massa da amostra antes do experimento e  $m_f$  é a massa da amostra ao final do experimento.

### 3.2.1.3 Teor de cinzas

Determinou-se o teor de cinzas a partir de amostras previamente padronizadas e secas colocadas em cadinhos destampados no interior da mufla fria, sendo aquecidos a  $750^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  e mantidos por 4 horas nessas condições. Finalmente, transferiu-se as amostras para o dessecador onde manteve-se por 1 hora, e assim pesados para quantificação da massa. O cálculo do teor de cinzas foi realizado conforme Equação 9.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_i} \cdot 100 \quad (9)$$

### 3.2.5 Teor de carbono fixo

Determinou-se o teor de carbono fixo a partir das análises anteriores por meio da Equação 10.

$$\text{Carbono fixo (\%)} = \text{Umidade}_{(\text{material seco})}[\%] + \text{Cinzas} [\%] + \text{Voláteis}[\%] - 100 \quad (10)$$

### 3.2.6 Análise termogravimétrica

Os ensaios termogravimétricos dinâmicos foram realizados com auxílio de um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60H, Shimadzu) no Laboratório de Análises Químicas do Programa de Pós-graduação em Energia na Universidade Federal do Espírito Santo.

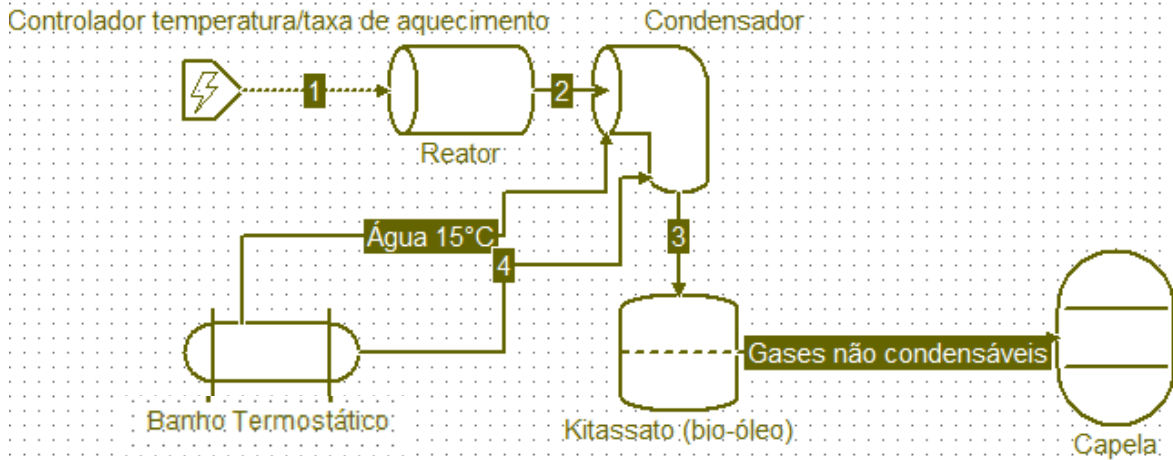
A massa de amostra submetida à análise foi de  $4,093 \pm 0,880$  mg. O experimento foi realizado em atmosfera inerte com fluxo de 50 mL/min de  $\text{N}_2$  na faixa de temperatura de 25 a  $900^\circ\text{C}$ , com taxas de aquecimento de 5 e  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3 Pirólise em Leito Fixo

O processo termoquímico de pirólise foi realizado na unidade experimental contendo um reator tubular de aço inoxidável de leito fixo medindo 10 cm de diâmetro por 20 cm de comprimento. Medidores de resistência elétrica, termopares e controladores de temperatura estão acoplados a parede do reator, além de um sistema de condensação e deposição do bio-óleo produzido. Os gases não condensáveis são conduzidos à capela do laboratório. A Figura 10 esquematiza a unidade experimental e os equipamentos utilizados. A Figura 10 mostra a unidade real e a disposição das correntes, a qual procedeu-se no Laboratório de Operações em Sistemas Térmicos (LOST) na Universidade Federal de Lavras.



Figura 10- Esquema unidade experimental de pirólise em leito fixo.



Fonte: Do autor (2023).

### 3.3.1 Planejamento experimental

Uma matriz de planejamento de experimentos foi construída para investigar o efeito da temperatura, taxa de aquecimento e do tempo de residência sobre o processo de pirólise no rendimento de biocarvão. Inicialmente realizaram-se 8 experimentos em um planejamento fatorial do tipo  $2^k$  para avaliar a significância dos efeitos sobre os rendimentos de biocarvão, bio-óleo e gás das respectivas variáveis investigadas. Na Tabela 2, são mostrados os níveis de cada variável e seus valores reais correspondentes: temperatura de reação (T), Taxa de aquecimento ( $\beta$ ) e tempo de residência (t).

Tabela 2 – Níveis do planejamento experimental para pirólise da *Erythrina Poeppigiana*

Variável Codificada	Variável decodificada	Níveis	
		-1	+1
X <sub>1</sub>	T (°C)	300	450
X <sub>2</sub>	$\beta$ (°C/min)	5	10
X <sub>3</sub>	t (min)	30	60

Os valores da variável na escala real ( $\mathcal{E}_i$ ), média ( $\bar{\mathcal{E}}_i$ ) e diferença ( $d_i$ ) entre os níveis altos e baixos na escala real foram substituídos na Equação 11 para obtenção do valor da variável codificada.

$$X_i = 2 * \frac{(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}_i)}{d_i} \quad (11)$$

A análise estatística foi realizada através do *software* Statistica, com intervalo de confiança de 95%. Foi investigada a influência dos parâmetros de operação sobre o rendimento dos produtos obtidos da pirólise, de modo que as condições operacionais mais recomendadas foram determinadas de acordo com a desejabilidade dos rendimentos do processo termoquímico, isto é, máxima produção de biocarvão.

Prosseguindo-se com a avaliação experimental, foi realizado um planejamento fatorial  $3^2$  com as variáveis temperatura e taxa de aquecimento ( $\beta$ ), estabelecendo-se o tempo de residência de 30 minutos, com duplicata no ponto central. como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento fatorial  $3^2$  da pirólise em leito fixo

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	$\beta$ (°C/min)
1	-1	1	300	5,0
2	-1	0	300	7,5
3	-1	1	300	10,0
4	0	-1	375	5,0
5	0	0	375	7,5
6	0	1	375	10,0
7	1	-1	450	5,0
8	1	0	450	7,5
9	1	1	450	10,0
10	0	0	375	7,5
11	0	0	375	7,5

Ressalta-se que, a fim de evitar a interferência de condições externas ao experimento e a geração de erros sistemáticos, os experimentos foram realizados em sequência randômica (BORGES,2021).

### 3.3.2 Procedimento experimental

Amostras de 50g foram inseridas no reator, com teor de umidade baixo com intuito a contribuir com o ambiente parcialmente inerte dentro do reator. Primeiramente foi realizada a preparação dos equipamentos, com a limpeza preventiva das mangueiras, limpou-se e secou-se o Kitassato para pesar. Seguindo, depositou-se a amostra inicial no interior do reator, o qual é

vedado por parafusos e brocas distribuídas na sua estrutura. Preparou-se o condensador conectando-o no reator com auxílio de um veda-rosca, e também foi preparado o banho termostático acionando seu funcionamento com água a 15 °C. Após revisar conexões e possíveis vazamentos ou entradas de ar no reator, programou-se o sistema de controle de temperatura e taxa de aquecimento. Abriu-se a válvula de conexão reator/condensador e foi acionado o controlador para dar início ao experimento.

Finalizada a reação em cada experimento, foi realizado o balanço de massa do biocarvão, do produto líquido(bio-óleo) da reação e dos gases não condensáveis. Para isso, os rendimentos dos produtos serão determinados pela razão entre as respectivas massas do material sólido e líquido e a massa inicial seca do material in-natura. O rendimento dos gases não condensáveis foi obtido por diferença.

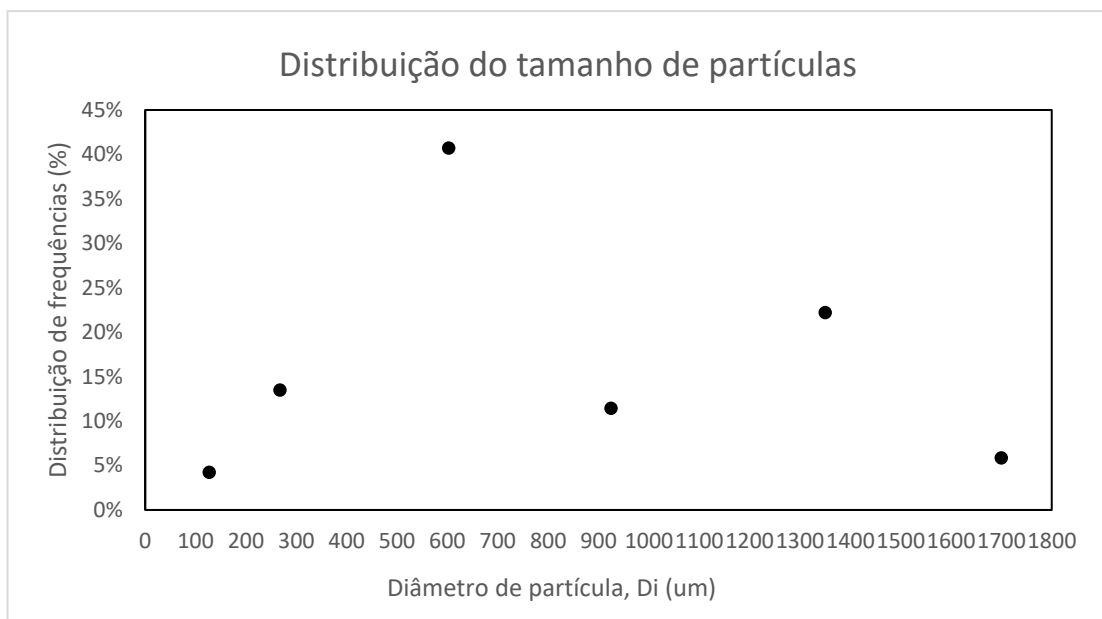
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização físico-química das partículas

Para determinar a faixa granulométrica das partículas de *Erythrina Poeppigiana* a Figura 11 mostra o gráfico de frequência dos dados  $x_i$  versus  $D_i$  ( $\mu\text{m}$ ).

Foi observada uma distribuição bimodal, evidenciando assim a existência de duas populações distintas e representativas no material particulado: uma composta basicamente por pó, com diâmetro médio da ordem de 0,603 mm; e outra composta por fibras, com diâmetro médio da ordem de 1,35 mm. Tais discrepâncias nos valores observados podem comprometer o desempenho e o dimensionamento de processos, principalmente nos casos em que o comportamento fluidodinâmico e a taxa de degradação térmica das partículas são fatores essenciais, como no caso dos processos conduzidos em reatores de leito fixo. Essa distribuição pode ser explicada devido à natureza do material, no qual os resíduos *Erythrina Poeppigiana* são compostos da madeira e a casca, que possui espinhos.

Figura 11- Distribuição do tamanho das partículas



Fonte: Do autor, (2023).

A partir da Equação 3 determinou-se o Diâmetro de Sauter ( $D_{p_s}$ ) igual a 543  $\mu\text{m}$ . Na escolha da faixa granulométrica aplicada nos experimentos foi de 355  $\mu\text{m} < d_p < 1700$   $\mu\text{m}$ . Tal escolha é justificada por 3 fatores:

- i- Pela obtenção de uma distribuição bimodal, necessita-se que a faixa escolhida abranja as duas populações dos resíduos;

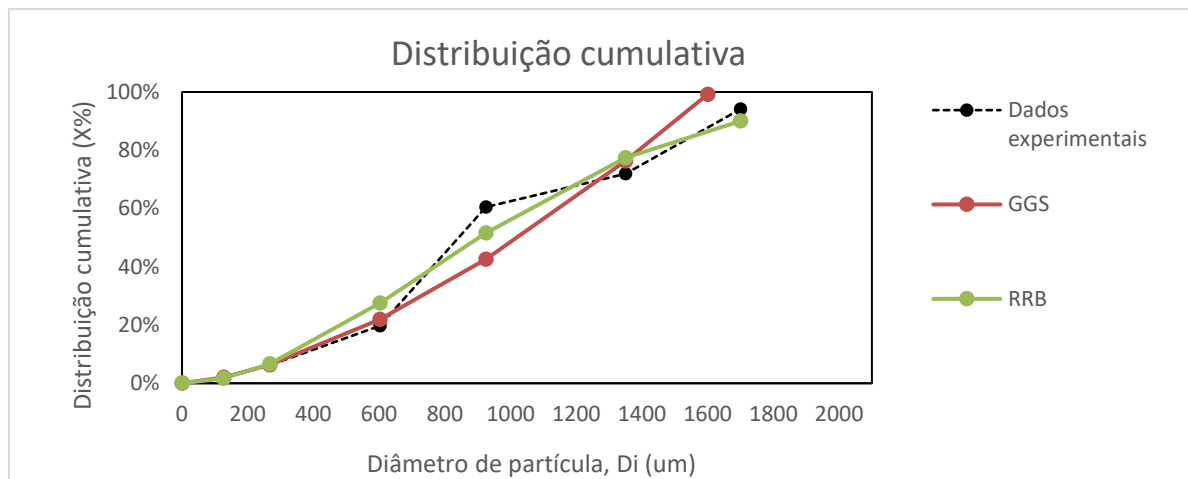
- ii- O percentual de massa retida dentro dessa faixa corresponde a 74,39% da massa total do peneiramento;
- iii- Com base no tamanho das partículas dos estudos de Hanandeh *et al.* (2021) e Zaman *et al.* (2018), considerando o objetivo deste estudo não se espera o efeito de partícula entre um teste e outro presumindo-se um rendimento satisfatório de óleo e carvão.

Avaliaram-se as condições do peneiramento, utilizando-se as Equações 4, 5 e 6 comparando o valor de  $D_{ps(calculado)}$  com o  $\bar{D}$  estimado usando os modelos RRB ( $R^2= 0,9835$ ) e GGS ( $R^2=0,9867$ ), cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4. Na Figura 12 é possível comparar a distribuição cumulativa obtida experimentalmente e os modelos ajustados.

Tabela 4 – Parâmetros ajustados dos modelos avaliados

Modelos	Parâmetros ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{D}$ ( $\mu\text{m}$ )	Erro (%)
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X_i = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{D_i}{1095} \right)^{1,8999} \right]$	581	6,921
Gates-Gaudin-Schumann (GGS)	$X_i = \left( \frac{D_i}{1608} \right)^{1,5434}$	566	4,161

Figura 12- Distribuição cumulativa dos dados experimentais e os modelos RRB e GGS



Fonte: Do autor, (2023).

Sabe-se que no modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB), o parâmetro  $D_{63,5}$  tem dimensão de comprimento e corresponde a um diâmetro de partícula tal que 63,5% da massa da amostra referem-se a partículas menores que  $D_{63,5}$ . Sabe-se que no peneiramento, os dados

obtidos mostraram que 60,44% da massa da amostra são partículas menores que 1000  $\mu\text{m}$ , no qual é um valor próximo de 1095  $\mu\text{m}$ , caracterizando sentido físico ao avaliar os parâmetros ajustados do modelo.

No modelo de Gates-Gaudin-Schumann (GGS), o parâmetro  $D_{100}$  tem dimensão e comprimento e corresponde a um diâmetro de partícula tal que 100% da amostra correspondem a partículas menores que seu valor. No peneiramento os dados obtidos mostraram que, 97,11% da massa da amostra são menores que 1700  $\mu\text{m}$ . De acordo com Peçanha (2014), os casos mais comuns em diversos produtos de moagem correspondem ao  $m > 1$ , neste peneiramento o parâmetro  $m = 1,5434$ , e para diâmetros de partículas menores, o modelo GGS recai no RRB. Esta afirmação justifica a semelhança nos valores de  $R^2$  dos dois modelos.

Realizou-se a picnometria líquida com n-Hexano. O valor da densidade aparente dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana* determinado por picnometria líquida foi de  $0,882 \pm 0,022 \text{ g/cm}^3$ . Percebe-se que, a densidade aparente dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana* calculada foi diferente da densidade bulk da madeira encontrada na literatura ( $0,41 \text{ g/cm}^3$ ) (LORENZI, 2002).

Ao comparar o valor determinado da densidade aparente dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana* com outros resíduos florestais, segundo Araújo, M. M. et al (2007), a maçaranduba (*Manikara amazônica*) apresentou densidade aparente média de  $0,86 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , a sapucaia (*Lecythis pisonis*)  $0,91 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ , e timborana (*Piptadenia suaveolens*)  $0,75 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ . Observa-se valores similares quando investigados resíduos florestais provenientes da biomassa vegetal.

Na Tabela 5 são apresentados os teores de carbono fixo, umidade, voláteis e cinzas dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana* obtidos experimentalmente em comparação com outros trabalhos semelhantes:

Tabela 5- Percentuais de análise imediata dos resíduos da *Erythrina Poeppigiana* em base seca

	Teor de umidade (%)	Teor de cinzas (%)	Teor de voláteis (%)	Teor de carbono fixo (%)
<i>Erythrina Poeppigiana</i> (este trabalho)	$10,26 \pm 0,19$	$0,63 \pm 0,12$	$78,17 \pm 0,003$	$21,19 \pm 0,001$
Lascas de <i>Pinus</i> (Brand, M.A. et al.(2018))	$9,94 \pm 0,12$	$0,87 \pm 0,13$	$76,85 \pm 0,05$	$22,28 \pm 0,05$
Poda de maça (Brand, M.A. et al.(2018))	$10,47 \pm 0,07$	$2,27 \pm 0,47$	$78,62 \pm 0,06$	$19,10 \pm 0,05$
Palha de Carnaúba (Bizerra, D. A. B. (2017))	$11,10 \pm 0,96$	$9,76 \pm 1,11$	$75,77 \pm 0,45$	$14,17 \pm 0,07$

O teor de umidade encontrado neste estudo está em conformidade com outros resíduos utilizados para estudos de pirólise. Segundo Bizerra (2017), o valor da umidade não deve ultrapassar 20%, pois amostras com elevados teores de umidade necessitam de maior quantidade de energia para iniciar a combustão a fim de vaporizar a água presente na amostra. Para Dionizio (2017), o teor de umidade influencia também no tempo de armazenagem da biomassa, sabendo que, a presença de água promove proliferação de organismos decompositores da matéria orgânica comprometendo a utilização da biomassa para fins energéticos.

O teor de cinzas observado foi baixo, o que é favorável, pois o alto teor de cinzas pode ocasionar entupimento e incrustações por escórias nos equipamentos. Além disso, como mencionado por Hoffmann (2010), há perda de calor com a extrusão das cinzas do reator.

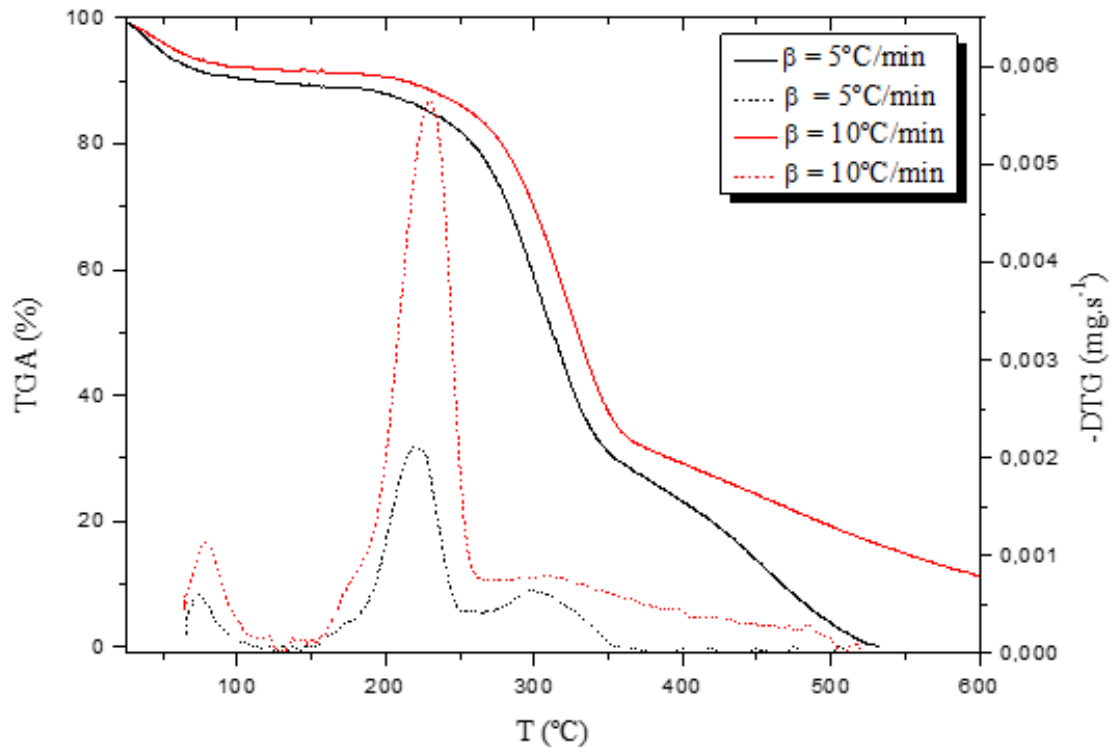
O teor de voláteis encontrado foi de 78,17% e não é favorável para produção de biocarvão, embora os valores serem semelhantes a outros resíduos florestais, os materiais voláteis são componentes compostos principalmente por hidrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (SANTOS,2012). Segundo Vieira (2012), materiais voláteis são substâncias que desprendem do material na forma de gases durante a queima da amostra, quanto maior for o percentual desse componente na biomassa, maior será a facilidade de queima pois indica a quantidade de frações lignocelulósicas que são degradadas termicamente gerando os vapores e gases, favorecendo a formação de produtos líquidos e gasosos na pirólise.

O teor de carbono fixo da biomassa *in natura* é diretamente proporcional ao rendimento de biocarvão obtido em processos de termoconversão, e pode ser considerado um fator importante na qualificação energética do produto final, pois está diretamente relacionado ao seu poder calorífico (NONES *et al.*, 2015). Sendo assim, os resíduos da *Erythrina Poepigiana*, comparados os teores de voláteis e carbono fixo com outros resíduos florestais, apresentam valores similares demonstrando viabilidade da conversão térmica da biomassa residual para obtenção de produtos de maior valor agregado.

Ao avaliar os percentuais de análise imediata na Tabela 5, Brand *et al.* (2018) apresenta percentuais semelhantes do teor de voláteis (76,85%) e carbono fixo (22,28%) das lascas de *Pinus*, o que justifica a dependência do processo de decomposição térmica de biomassas com suas respectivas caracterizações.

Na Figura 13, são exibidas as curvas termogravimétricas (TGA) e derivada termogravimétricas (DTG) dos resíduos da *Erythrina Poepigiana*.

Figura 13- Curvas TGA e DTG para os resíduos da *Erythrina Poepigiana*



Fonte: Do autor, (2023).

Conforme podemos observar, é possível distinguir diferentes regiões (picos nas curvas DTG) que correspondem à perda de massa sofrida pelo material ao longo do aumento da temperatura.

A primeira região (até 100°C) é atribuída à evaporação da água e perda de alguns componentes mais voláteis presentes na biomassa. Entre 150 a 200°C, observa-se um aumento gradual da perda de massa, que pode estar associada à degradação de extrativos.

O maior pico, na segunda região compreendida entre 150 e 250°C, representa a degradação das hemiceluloses (SILVA *et al.*, 2017), concomitantemente há degradação de algumas frações de lignina e celulose.

A terceira região, entre 250 a 380°C, representa a degradação da celulose. A celulose é responsável por cerca da metade da composição da biomassa seca, além de ser mais resistente à degradação (YANG *et al.*, 2007), deduzindo-se que as frações de celulose presente nos resíduos da *Erythrina Poepigiana* foram consumidos à medida do tempo com aumento da temperatura.

A região que representa a degradação da lignina está entre 180 e 500°C (SILVA *et al.*, 2017). Nota-se ausência do pico relativo à degradação da lignina, sugerindo teores de lignina



baixos dos resíduos. Segundo BRITO *et al.* (1977) o rendimento gravimétrico é mais elevado em amostras com maiores teores de lignina, devido ao fato de que este componente fundamental da madeira ser mais resistente à decomposição térmica, devido sua estrutura bastante complexa. Segundo SANTOS (2008), que investigou a influência dos teores de lignina, hemiceluloses e extrativos nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado foi possível encontrar uma correlação significativa entre o teor de holocelulose em função do rendimento do carvão vegetal, quanto maior o teor de holocelulose maior será o rendimento de biocarvão. VITAL *et al.* (1994) também encontraram uma correlação negativa entre o teor de holocelulose e o rendimento de biocarvão ao estudar *Eucalyptus camaldulensis*. Em ambos os casos, esta tendência deriva do fato de que durante o processo de carbonização, os carboidratos que compõem as hemiceluloses são rapidamente decompostos, fazendo com que não apresentem bons rendimentos em biocarvão. Convém salientar que o processo inverso ocorre na lignina.

Estas considerações estão intimamente vinculadas aos rendimentos obtidos na pirólise em leito fixo dos resíduos da *Erythrina Poepigiana*, esperando-se baixos rendimentos de biocarvão para experimentos com temperatura acima de 400°C, devido ao baixo teor de lignina e alto teor de hemiceluloses indicados na Figura 13. Em relação a variação da taxa de aquecimento, nota-se que com aumento da taxa de aquecimento haverá aumento da massa residual. Segundo MACEDO (2012), a taxa de aquecimento influencia a composição do produto obtido, quanto maior a taxa de aquecimento aplicada às partículas maior a resistência à difusão dos produtos primários favorecendo as reações secundárias, no qual ocorre quebra secundária das moléculas dos gases não-condensáveis mediante reações de isomerização ou polimerização gerando carvão adicional.

A análise termogravimétrica possibilita a determinação da estabilidade térmica dos materiais estudados, bem como estimar o rendimento dos produtos na fase sólida a ser obtida durante a pirólise. A massa residual para taxa de 10°C/min foi maior a partir da temperatura de 150°C até 600°C, mostrando que quanto maior a taxa de aquecimento e maior a temperatura, maior será a diferença entre os rendimentos da fase sólida.

Sobre a investigação de resíduos de biomassa, Rijo *et al.* (2007) investigou o processo térmico dos resíduos de biomassa de *Pinus* e eucalipto em condições inertes (sob fluxo de N<sub>2</sub>) caracterizados a partir de análise TGA, foi apresentado uma semelhante perda de massa inicial entre 100°C correspondente a evaporação da umidade da amostra. A segunda perda de massa mais acentuada ocorreu na faixa de temperatura de 170-370°C em que ocorre a degradação das

hemiceluloses, da celulose e lignina. Demonstrando assim curvas da derivada (DTG) semelhantes à apresentada dos resíduos da *Erythrina Poepigiana*.

#### 4.2 Pirólise em reator de leito fixo

A Tabela 6 apresenta os rendimentos obtidos ao realizar a pirólise em leito fixo e diferentes condições de tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento.

Tabela 6 – Resultados obtidos do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> da pirólise em leito fixo

t (min)	T (°C)	$\beta$ (°C/min)	Rendimento <i>biochar</i> (%)	Rendimento bio-óleo (%)	Rendimento gás (%)
30	300	5	35,78	34,84	29,38
30	300	10	45,26	22,98	31,76
30	450	5	23,34	46,40	30,26
30	450	10	29,00	45,96	25,04
60	300	5	37,66	26,62	35,72
60	450	5	22,98	45,26	31,76
60	300	10	36,66	42,70	20,64
60	450	10	29,72	44,52	25,76

Na Tabela 6, é possível observar que, para a biomassa em estudo, o rendimento de biocarvão esteve entre 22,98 e 45,26%, enquanto o de bio-óleo esteve entre 22,98 e 46,40% e o de gás entre 20,64 e 35,72%. Alinhando com os resultados da análise termogravimétrica (TGA) pode-se afirmar que os valores encontrados para o rendimento de biocarvão possui limite inferior condizente com o teor de carbono fixo determinado (21,19%) da biomassa *in natura*, que é diretamente proporcional ao rendimento da fase sólida. O rendimento máximo encontrado foi para temperatura de 300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min, devido a taxa de aquecimento deslocar a perda de massa para direita do gráfico da Figura 13 e favorecer a formação de carvão adicional, foi possível alcançar um rendimento acima de 40%.

Cuamba (2022) investigou a pirólise de diferentes biomassas em reator de leito fixo dos resíduos da castanha de caju, da madeira *Umbila* e do bagaço de cana-de-açúcar moídos com faixa granulométrica de aproximadamente 1000  $\mu\text{m}$  na temperatura de 400°C. A serradura da madeira de *Umbila* obteve rendimento de *biochar* de 50%.

Rijo *et al.* (2007) avaliou a degradação térmica de resíduos florestais de *Maritime Pinus* e *Eucalyptus Globulus* em reator de leito fixo na temperatura de 425°C e fração granulométrica

menores que 750  $\mu\text{m}$ . Foi determinado um rendimento de *biochar* de pinus e eucalipto de 30% e 27%, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos rendimentos encontrados dos resíduos da *Erythrina Poepigiana* a temperatura de 450°C, observa-se que para o tempo de residência de 30 e 60 minutos obteve-se o rendimento de *biochar* de aproximadamente 29% para ambos, fortalecendo a não influência do tempo de residência no rendimento.

Na Tabela 7 mostra os resultados da análise estatística com intervalo de confiança de 95% em função dos rendimentos de *biochar*, bio-óleo e gás. São apresentados os efeitos das variáveis investigadas, o desvio e o valor-p. Houve influência considerável da temperatura nos rendimentos de *biochar*, gás e bio-óleo, também houve influência da taxa de aquecimento no rendimento de *biochar* e o gás.

Tabela 7 – Dados da análise estatística do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

%Carvão ( $R^2=0,931$ )			
	Efeito	Desvio	valor-p
Média.	32,18	0,77	0,0000
T	-11,83	1,54	0,0006
$\beta$	4,47	1,54	0,0338
%Bio-óleo ( $R^2=0,617$ )			
	Efeito	Desvio	valor-p
Média	38,66	2,21	0,0000
T	13,75	4,42	0,0209
%Gás ( $R^2=0,716$ )			
	Efeito	Desvio	valor-p
Média	28,79	1,06	0,0000
$\beta$	-5,98	2,12	0,0368
T · t	-4,56	2,12	0,0836

Observa-se nos resultados obtidos que a temperatura influencia no rendimento de todos os produtos. Quando há aumento da temperatura aumenta o rendimento de bio-óleo e reduz o *biochar*. Esta condição está alinhada com o alto teor de voláteis determinado nas amostras e as regiões de degradação dos componentes químicos da biomassa já comentadas. De acordo com Basu (2010), o aumento gradual da temperatura impulsiona a difusão dos componentes voláteis através das partículas carbonizadas que estão sob aquecimento, desencadeando alterações físicas como encolhimento, expansão e surgimento de fissuras. Essas modificações causam impactos significativos sobre a velocidade das reações químicas.

Analisando os efeitos da taxa de aquecimento, quando há aumento da taxa aumenta o rendimento de biocarvão e diminui o gás.

Houve redução dos rendimentos de gás quando houve aumento do tempo de residência e da temperatura. Chen *et al.* (2015) destaca que a formação de produtos gasosos é favorecida a temperaturas moderadas, mas a alta temperatura pode levar à decomposição adicional dos produtos gasosos em hidrocarbonetos mais leves. Em relação a influência do tempo de residência na redução do gás, pode se considerar fatores químicos como as reações secundárias e a deposição de carbono nas superfícies do reator e dos sólidos residuais, sendo que o carbono pode adsorver produtos gasosos, reduzindo sua liberação eficaz.

Ao analisar a influência das variáveis no rendimento de bio-óleo e gás na Tabela 7, percebe-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido foi 0,617 e 0,716, respectivamente. Este parâmetro expressa a maior variância dos dados obtidos ao modelo, avaliando o processo termoquímico há de considerar as perdas nas tubulações com a formação de incrustações nas paredes. Foi notado durante o experimento a formação de pequenas camadas porosas nas paredes do reator, além disso, a eficiência do condensador também influencia na variância.

Não houve efeito significativo do tempo de residência sobre o rendimento de carvão, desta forma avaliou-se o rendimento dos produtos em outras condições de temperatura e taxa de aquecimento de modo a construir um modelo para essa relação. Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos do planejamento fatorial  $3^2$  da pirólise em leito fixo.

Tabela 8 – Resultados obtidos do planejamento fatorial  $3^2$  da pirólise em leito fixo

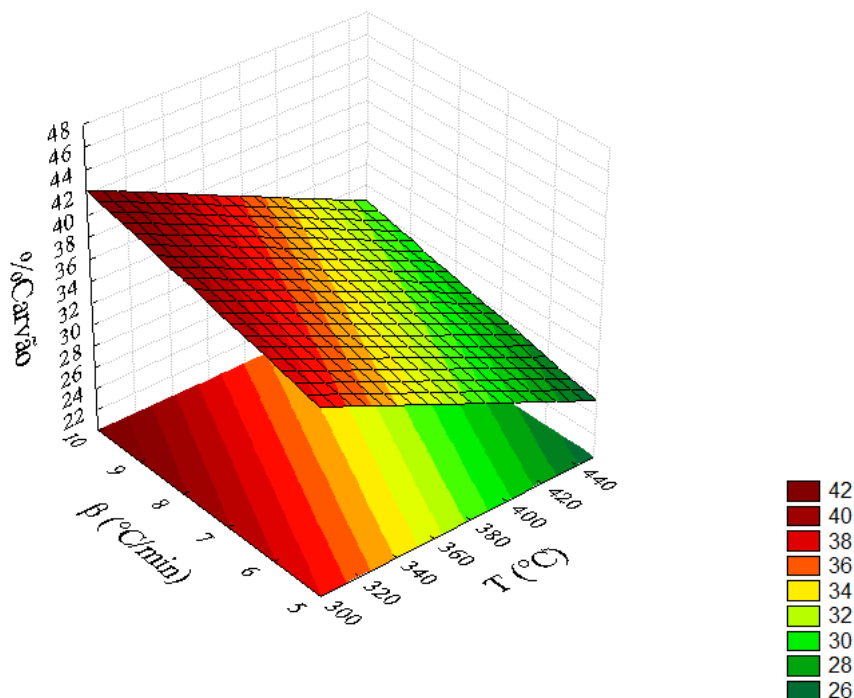
T (°C)	$\beta$ (°C/min)	Rendimento <i>biochar</i> (%)	Rendimento bio-óleo (%)	Rendimento gás (%)
300	5,0	35,78	34,84	29,38
300	7,5	38,90	30,18	30,92
300	10,0	45,26	22,98	31,76
375	5,0	34,58	37,48	27,94
375	7,5	32,38	35,85	31,78
375	10,0	35,02	44,22	20,76
450	5,0	23,34	46,40	30,26
450	7,5	32,38	39,68	27,94
450	10,0	29,00	45,96	25,04
375	7,5	32,78	37,5	29,72
375	7,5	32,06	37,84	30,10

Na Tabela 9 apresentam-se os efeitos significativos sobre o rendimento de *biochar* e os respectivos valores de efeito desvio e valor-p, assumindo um intervalo de confiança de 95%. Nota-se que não houve mudança em relação à influência da temperatura e da taxa de aquecimento no rendimento de *biochar*, tampouco efeito de curvatura em função da inserção de mais pontos analisados. Este fato traz vantagens produzidas por relações lineares, isto é, não há uma mudança na direção ou intensidade na relação entre as variáveis, sugerindo modelos com maior facilidade de previsão para realizar projeções além dos dados observados.

Tabela 9 – Dados da análise estatística do planejamento fatorial  $3^2$  considerando os rendimentos de *biochar* e bio-óleo.

%Carvão ( $R^2=0,8134$ )			
	Efeito	Desvio	valor-p
Média	33,77	0,80	0,000
T	-11,74	2,17	0,001
$\beta$	5,19	2,17	0,044
%Bio-óleo ( $R^2=0,680$ )			
	Efeito	Desvio	valor-p
Média	37,54	1,24	0,0000
T	14,68	3,35	0,0018

Figura 14- Superfície de resposta para o rendimento de biocarvão em função das condições de pirólise em leito fixo.



Fonte: Do autor, (2023).

A Figura 14 demonstra a superfície ajustada para o rendimento sólido em função da taxa de aquecimento e da temperatura de reação. Com base nos resultados obtidos para a maximização do rendimento de carvão para os resíduos da *Erythrina Poepigiana*, recomenda-se operar com faixas de temperatura moderadas, entre 300 a 340°C, e taxa de aquecimento de 10°C/min ou mais elevadas.

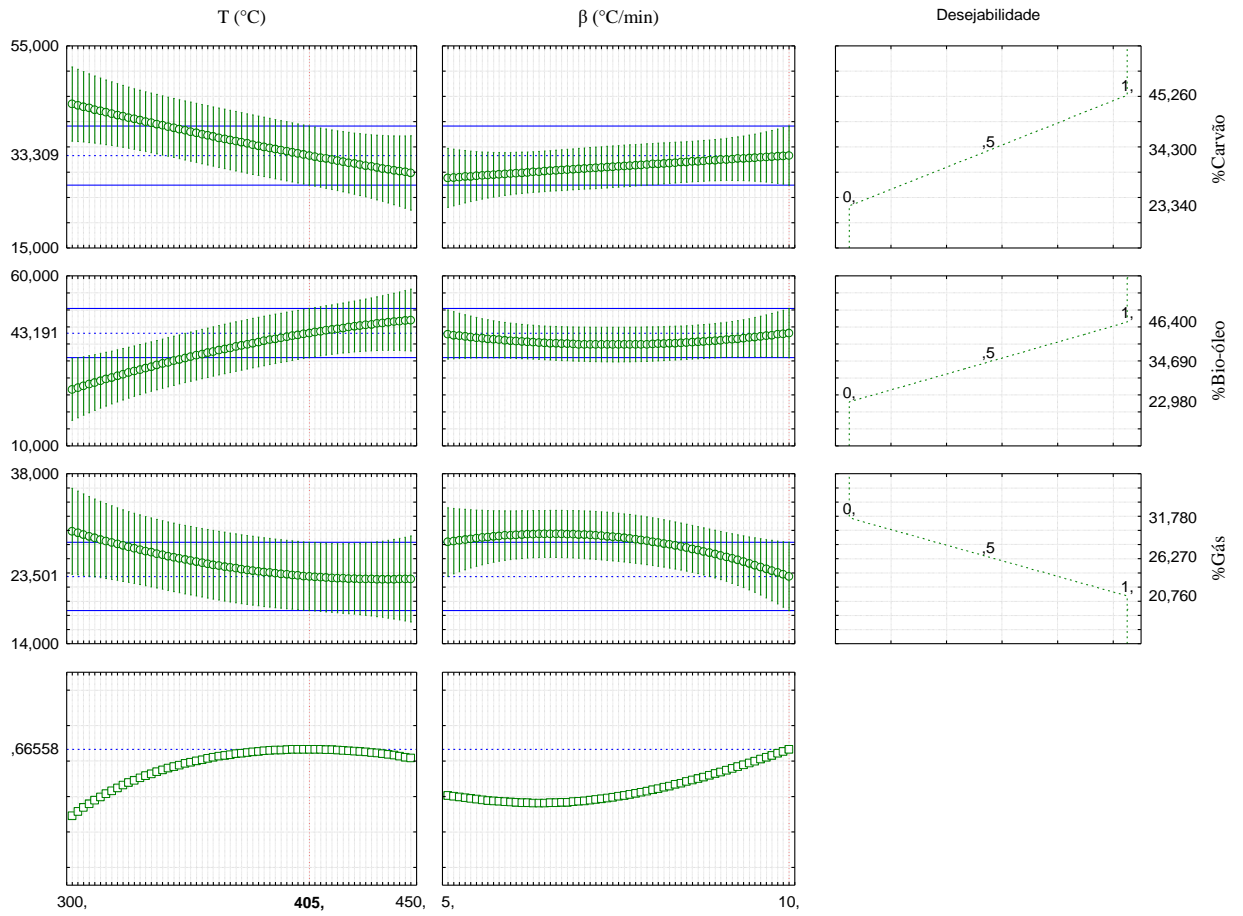
Ao considerar possíveis aplicações, de acordo com Petter *et al.* (2010), o biocarvão formado em baixas temperaturas é altamente funcional, pois permanecem ativos muitos grupos funcionais hidroxila e carboxila, sendo geralmente empregados quando a função desejada é o incremento imediato da capacidade de troca catiônica do solo. Em contraponto, em processos com temperaturas mais baixas (50-300°C) os sólidos formados têm alto teor de moléculas de carbono de cadeia aberta que são facilmente degradadas (NOVOTNY *et al.*,2015).

Ao avaliar características favoráveis do biocarvão com fins em aplicações de atividade catalítica, com alto teor de carbono de cadeia fechada, é sugerido produzi-los a temperaturas acima de 300°C.

Na Figura 15 são apresentados os perfis dos valores preditos e desejabilidade das variáveis respostas. Essa abordagem é geralmente utilizada como método na indústria para otimização de respostas de múltiplos processos.

Através do cálculo da desejabilidade para as variáveis resposta analisadas, conforme apresentado na Figura 15, definiu-se que para  $\beta = 10$  °C/min e  $T = 405$ °C alcança-se uma desejabilidade global igual a 0,665, a qual é classificada como boa, conforme Lazic (2016). Esta condição conduz concomitantemente aos máximos rendimentos de sólido (33,31 %) e líquido (43,19 %) e minimiza a produção de gás (23,50 %). Ao analisar o alcance dos máximos rendimentos de biocarvão e bio-óleo, espera-se diferentes características físico-químicas do biocarvão, possibilitando aplicações de estudos quanto ao poder calorífico e área superficial BET, por exemplo.

Figura 15- Perfil dos valores preditos e desejabilidade.



Fonte: Do autor, (2023).

## 5 CONCLUSÕES

Os resíduos da *Erythrina Poepigiana* possuem características de sua biomassa semelhantes a outros resíduos florestais comumente avaliados em sua degradação térmica por pirólise em leito fixo. A biomassa possui alto teor de voláteis (78,17 %) e baixo teor de cinzas (0,63 %), o qual é importante seu controle em qualquer processo termodinâmico, pois interfere diretamente no poder calorífico provocando perda de energia, alterando também a transferência de calor.

Partículas na faixa granulométrica de  $0,355 \text{ mm} < d_p < 1,700 \text{ mm}$  foram submetidas à pirólise em reator de leito fixo na faixa de temperatura de 300 a 450°C, taxa de aquecimento de 5 a 10°C/min e tempo de residência de 30 e 60 minutos. Foram obtidos rendimentos satisfatórios para a biomassa em estudo, o rendimento de biocarvão esteve entre 22,98 e 45,26%, enquanto o de bio-óleo esteve entre 22,98 e 46,40% e o de gás entre 20,64 e 35,72%. Obteve-se maior rendimento (45,26%) de biocarvão na menor temperatura avaliada (300°C) e na maior taxa de aquecimento (10°C/min), houve influência considerável da temperatura, quando há aumento diminui o rendimento de carvão, e da taxa de aquecimento em que o aumento favorece o rendimento de *biochar* e diminui o gás. Os resultados indicaram maior rendimento de bio-óleo com aumento da temperatura. Para a maximização do carvão recomenda-se trabalhar com temperaturas moderadas e taxa de aquecimento elevadas (>10°C/min). Definiu-se que para  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  e  $T = 405^\circ\text{C}$  alcança-se uma desejabilidade (0,665) satisfatória e conduz aos máximos rendimentos de sólido (33,31%) e líquido (43,19%) e minimiza a produção de gás (23,50%). Os rendimentos obtidos são condizentes com outros resíduos florestais submetidos à pirólise, somando com suas características da biomassa, e as influências das variáveis analisadas estão alinhadas com base na Literatura.



## REFERÊNCIAS

- ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N.. **Produção de hidrocarbonetos por atualização catalítica de um bioóleo de pirólise rápida. Parte I: conversão em vários catalisadores.** Fuel Process. Technol. 45, 161–183, 1995.
- AHMAD, Anees et al. **Efeito do biocarvão de lodo de esgoto nos nutrientes do solo, abundância microbiana e biomassa vegetal: Uma abordagem sustentável para a mitigação de resíduos sólidos.** Quimosfera, v. 287, p. 132112, 2022.
- AMARAL, Danilo. **História da Mecânica - O motor a vapor.** UFPB, 2010.
- BARROS, Karina Margareti Alencar et al. **Um novo inibidor de tripsina Kunitz de *Erythrina poeppigiana* exibe propriedades antimicrobianas e antibiofilme contra bactérias.** Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Brasil, 2021.
- BASS, S.; Dalal-Clayton, B. **Sustainable Development Strategies: A Resource Book;** Routledge: Abingdon-on-Thames, UK, 2012.
- BORÉL L.D.M.S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.
- BRAND, Martha Andreia et al. **Análise termogravimétrica para caracterização dos pellets produzidos com diferentes resíduos florestais e agrícolas.** Ciência Rural, v. 48, 2018.
- BRIDWATER, A. V. **Revisão da pirólise rápida de biomassa e atualização de produtos.** Biomassa e Bioenergia, 38, 68-94, 2012.
- CAO B, SUN Y., GUO J., WANG S., et al. **Efeitos sinérgicos da co-pirólise de macroalgas e cloreto de polivinila nas propriedades do bio-óleo/bio-carvão e na transferência da regularidade do cloro.** Fuel;246:319–29, 2019.
- CHEN, J. et al. **Pirólise de resíduos de plantas petrolíferas em TGA e reator de leito fixo: comportamentos termoquímicos, cinéticos e caracterização de produtos.** Bioresource Technology, v. 192, p. 592–602, 2015.

CUAMBA, Arcanjo Rodrigues. **Produção e caracterização de Bio-óleo por Pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica num reator de leito fixo**, 2022.

ELSEVIER. **Sobre a solução Scopus**. Disponível em: <https://www.elsevier.com/pt-br/solutions/scopus> . Acesso em: 10 set. 2023.

FLAUSINO Jr., O.A. **Análise fotoquímica e estudo biomonitorado da atividade ansiolítica de *Erythrina mulungu* (Leguminosae-Papilionaceae) em camundongos submetidos a diferentes modelos animais de ansiedade**. Tese (doutorado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2006.

Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. "Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review." *Biology and Fertility of Soils*, 2002.

JAHIRUL M.I., RASUL M.G., CHOWDHURY A.A., ASHWATH N. **Produção de biocombustíveis através da pirólise de biomassa – Uma revisão tecnológica**, *Energies*, 5, p. 4952–5001, 2012.

KIYOMI, H. et al. (Org.). **Uma isoflavona isolada de erythrina poeppigiana, é um novo inibidor da topoisomerase IIa: Indução da parada da fase G2 em células de câncer gástrico humano**. Japão, 2021

LAZIC, Z. R. **Projeto de experimentos em engenharia química: um guia prático** [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

LE BRECH, Y. et al. **Mecanismos de pirólise de biomassa estudados combinando um reator de leito fixo com análise avançada de gases**. *Jornal de Pirólise Analítica e Aplicada*, v. 117, p. 334-346, 2016.

LEE S-H et al. **Rendimentos e composição do bio-óleo produzido a partir de *Quercus Acutissima* em pirolisador de leito fluidizado borbulhante**. *J Anal Appl Pyrol*. 2008.

Lehmann, J. "Biochar: A Unique Soil Amendment and Its Role in Climate Change Mitigation." *In Advances in Agronomy*, Volume 161, Academic Press, 2021.

LORENZI, H. e Matos, F.J.A. **Plantas Medicinais no Brasil, Nativas e Exóticas**. 2ª edição.

**Editora Instituto Plantarum**, Nova Odessa, 2008.

LORENZI, Harri. **Árvores Brasileiras Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil Vol.02. 2ª edição**. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda., 2002.

MARTINS, M. V. **Erythrina in Flora do Brasil 2020**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2020.

MCKENDRY, P. **Produção de energia a partir de biomassa (parte 1): visão geral da biomassa. Tecnologia de recursos biológicos**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MIANDAD R.; BARAKAT, M. *et all.* (Org.) **Efeito dos tipos de resíduos plásticos no óleo líquido de pirólise**. Int. Biodeterior. Biodegrad. 2017, 119, 239–252. [CrossRef]

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P. H. **Pirólise de madeira/biomassa para bio-óleo: uma revisão crítica**. Energy & Fuels, 20(3), 848-889, 2006.

NIE, A., KUNG, S.S., LI, H., ZHANG, L., HE, X., KUNG, C.C. **Uma avaliação ambiental e econômica da produção de bioenergia e aplicação de biochar**. *Jornal da Sociedade Química Saudita*, 2021, 25 (1),. Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.11.006>.

NONES, D. L.; BRAND, M. A.; CUNHA, A. B. da.; CARVALHO, A. F. de.; WEISC, S. M. K. **Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus benthamii***. Curitiba, PR. v. 45, n. 1, p. 57–64, 2015.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. de F.; CARVALHO, M. T. de M.; MADARI, B. E. **Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use – a critical review**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, p. 321-344, 2015.

OASMAA, A.; CZENIK, S. **Qualidade do óleo combustível de óleos de pirólise de biomassa: Estado da arte para os usuários finais**. Energy & Fuels, 13(4), 914-921, 1999.

OLIVEIRA, Paulo Renato Souza de. **Pirólise lenta de briquetes de resíduo de açaí em reator de leito fixo**, 2021.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. **Cinética de pirólise de materiais lignocelulósicos - modelo de três reações independentes**. Combustíveis, Londres, v.78, p.349-358, 1999.

PEÇANHA, Ricardo. *Sistemas Particulados: Operações unitárias envolvendo partículas e fluídos*. Vol. 1. Elsevier Brasil, 2014.

PETTER, F.A. **Biomassa carbonizada como condicionador de solo: aspectos agronômicos do seu uso em solos de Cerrado**. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

RIJO, Bruna; DIAS, Ana Paula Soares; RAMOS, Marta. **Valorização da biomassa de resíduos florestais por pirólise catalisada**. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001, 2007.

SAOWANEE, W. **Biochar derivado de resíduos agrícolas e resíduos de madeira para aplicações agrícolas e ambientais sustentáveis**. Instituto de Pesquisa Ambiental Universidade Chulalongkorn, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok, 10330, Tailândia, 2021

SOARES, P. B.; CARNEIRO, T. C. J.; CALMON, J. L.; CASTRO, L. O. C. O.. **Análise bibliométrica da produção científica brasileira sobre Tecnologia de Construção e Edificações na base de dados Web of Science**. Ambiente Construído, 16, 175-185, 2016.

SMITH, J., SILVA, A., PEREIRA, H.. **Produção de Biochar a partir de Resíduos Florestais por Pirólise Convencional: Caracterização e Potenciais Aplicações**. Revista de Silvicultura Sustentável, 1-15. DOI: 10.1080/10549811.2021.1951939, 2021.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H.. **Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2005.

SZYSZKAK-BARLOWICZ et al. (Org.) **Características da biomassa energética das plantas escolhidas** Int. Agrofísica. 2012, 26, 175–179.

TASCA, J. et al. **Uma abordagem para a seleção de um referencial teórico para a avaliação de programas de formação**. Journal of European Industrial Training, v. 34, p. 631-655, 2010.

UNFCCC. (2005). **Esclarecimentos sobre a definição de biomassa e consideração de mudanças nos reservatórios de carbono devido a uma atividade de projeto de MDL.** No Relatório EB 20: Anexo 8, p. 1, 2005.

WBCSD – Conselho Empresarial Mundial Para o Desenvolvimento Sustentável. **Biocombustíveis. Resumo temático. Energia e clima.** Lisboa, 2010.

XU *et al.*. **A adição de biochar ao solo aumenta muito a retenção de fósforo e diminui o risco de contaminação das águas por fosfato.** Environ. Chem., Lett. 17, 533–541. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0802-z>, 2019.