

GUILHERME YUJI WADA

Estudo experimental de pirólise lenta de resíduo florestal em reator de leito fixo

Guilherme Yuji Wada

Estudo experimental de pirólise lenta de resíduo florestal em reator de leito fixo

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Fábio Roberto Vieira
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ivonete Ávila

W116e	Wada, Guilherme Yuji Estudo experimental de pirólise lenta de resíduo florestal em reator de leito fixo / Guilherme Yuji Wada – Guaratinguetá, 2019. 51 f : il. Bibliografia: f. 47 Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientador: Me. Fábio Roberto Vieira Co-orientadora: Profª Drª Ivonete Ávila 1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. Resíduos vegetais. I. Título. CDU 620.91
-------	--

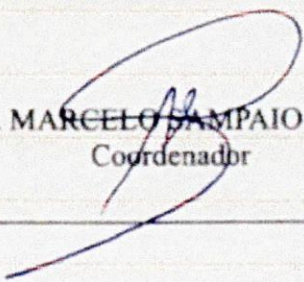
Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

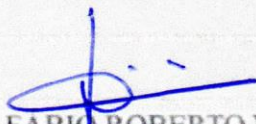
GUILHERME YUJI WADA

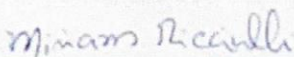
**ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA"**

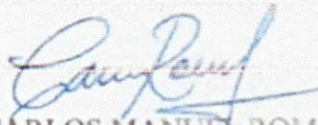
**APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**


Prof. Dr. MARCELO D'AMPLIO MARTINS
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Me. FABIO ROBERTO VIEIRA
Orientador/UNESP-FEG


Eng. MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA
UNESP-FEG


Prof. Dr. CARLOS MANUEL ROMERO LUNA
UNESP-ITAPEVA

Dezembro de 2019

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

ao meu orientador, Prof. Me. Fábio Roberto Vieira, e à minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Ivonete Ávila, que jamais deixaram de me incentivar. Sem as suas orientações, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

aos meus pais Martha Cristina Nishimura Wada e Adilson Nobuyuki Wada, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos;

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.”

Roberto Shinyashiki

RESUMO

Com o rápido aumento na demanda e consumo de energia mundial, há o crescimento de problemas ambientais e de sustentabilidade, levando pesquisadores a buscar novas fontes de energia. Uma das soluções apresentadas é a utilização de biomassa como fonte de energia renovável substituta aos combustíveis fósseis convencionais. Resíduos florestais são uma matéria-prima presente em grande quantidade e estima-se que 12,4 milhões de toneladas desses resíduos serão usados para produção de energia anualmente a partir de 2022, equivalendo a 14% da produção de energia vinda de biomassa provida da madeira, constituída principalmente por sobras do corte, e como a maior parte da energia provida de biomassa vem da madeira ou resíduos de madeira, cerca de 64% normalmente vindos de sobras do corte de árvores e do processamento industrial. Para se ter melhor aproveitamento da biomassa, diversas tecnologias de conversão estão sendo desenvolvidas e entre elas a pirólise (processo de conversão termoquímica) tem se destacado por ser capaz de produzir biocombustíveis sólido (biochar), líquido (bio-óleo) e gasoso (gás pirolítico) por diferentes mecanismos de conversão. O objetivo geral deste projeto é realizar a pirólise de resíduos florestais por meio de processo convencional, avaliando o potencial energético do produto sólido obtido. Para a execução foram utilizadas amostras de resíduos do processo florestal da indústria Suzano de papel e celulose que utiliza o eucalipto como matéria prima. Para garantir a uniformidade da amostra durante todo o experimento, ela foi preparada passando por trituração, moagem e seleção por meio de peneiras padrão ASTM. Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterização físico química da biomassa e do biochar (TG/DTG, PCS, PCI, FTIR, MEV, pH) determinando o potencial energético dos mesmos, e com os resultados obtidos, utilizou-se o método de resposta DCCR, comparando-se as respostas experimentais e as respostas esperadas encontradas pelo modelo, encontrando-se assim os pontos ótimos para cada resposta. Percebe-se que nenhuma condição utilizada conseguiu atingir os melhores resultados em todas as respostas analisadas (rendimento de biochar, carbono fixo, PCI e PCE) e nenhuma é a condição ideal para se obter as respostas ótimas. Para os propósitos desse estudo, o experimento 11 mostrou-se o melhor para as condições analisadas, pois tem maior aumento de PCI quando comparado com o material *in natura* e com PCE menor que um.

PALAVRAS-CHAVE: Pirólise lenta. Reator de leito fixo. Biomassa. Resíduos florestais. Biochar.

ABSTRACT

The fast increase in global energy demand and consumption, environmental and sustainability problems are growing, leading researchers to seek new sources of energy. One of the solutions presented is the use of biomass as a renewable energy source to replace conventional fossil fuels. Forest residues are a raw material present in large quantities and it is estimated that 12.4 million tons of these residues will be used for energy production annually starting in 2022, equivalent to 14% of the energy production coming from biomass provided by wood, consisting mainly of leftovers from cutting, and as most of the energy provided by biomass comes from wood or wood waste, about 64% usually coming from leftovers from tree cutting and industrial processing. In order to make better use of biomass, several conversion technologies are being developed and among them pyrolysis (thermochemical conversion process) has stood out for being able to produce solid (biochar), liquid (bio-oil) and gaseous (pyrolytic gas) biofuels by different conversion mechanisms. The general objective of this project is to perform the pyrolysis of forest residues by means of a conventional process, evaluating the energy potential of the solid product obtained. Samples of residues from the forest process of the Suzano pulp and paper industry that uses eucalyptus as raw material were used for the execution. In order to ensure the uniformity of the sample throughout the experiment, it was prepared by grinding, milling and selection by means of standard ASTM sieves. Different techniques were used for physical chemical characterization of biomass and biochar (TG/DTG, HHV, LHV, FTIR, SEM, pH) determining their energy potential, and with the results obtained, the DCCR response method was used, comparing the experimental responses and the expected responses found by the model, thus finding the optimal points for each response. It can be seen that no condition used was able to achieve the best results in all the responses analyzed (biochar yield, fixed carbon, LHV and PEC) and none is the ideal condition to obtain the optimal responses. For the purposes of this study, experiment 11 proved to be the best for the conditions analyzed, since it has a higher LHV increase when compared to fresh material and with PEC less than one.

KEYWORDS: Slow pyrolysis. Fixed bed reactor. Biomass. Forest waste. Biochar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação do processo de pirólise.	15
Figura 2 – Resíduos florestais: (a) folhas, (b) galhos e (c) cascas.	20
Figura 3 – Classificação das amostras em (a) folhas, (b) galhos e (c) cascas.	21
Figura 4 – (a) Moinho de facas e (b) peneira 0,5 mm.	22
Figura 5 - Preparação da amostra de biochar.....	22
Figura 6 - Almofariz com amostra triturada.	22
Figura 7 - Esquema da bancada experimental.	23
Figura 8 – (a) Calorímetro (b) Balança semi-analítica.	24
Figura 9 – (a) Agitador magnético, (b) Medição do pH.	26
Figura 10 - Realização do cálculo da massa específica para (a) folha, (b) galho e (c) casca...26	
Figura 11 - Curvas TG/DTG da análise imediata de (a) casca, (b) folha, (c) galho e (d) mistura.	30
Figura 12 - FTIR dos Biochar (a) BC 10, (b) BC 3, (c) BC 7, (d) BC 4, (e) BC 12.	33
Figura 13 - MEV de casca ampliada em 1000x de (a) <i>in natura</i> , (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C e (f) 700°C.	35
Figura 14 - MEV de folha ampliada em 1000x de (a) <i>in natura</i> , (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C e (f) 700°C.	36
Figura 15 - MEV de galho ampliada em 1000x de (a) <i>in natura</i> , (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C e (f) 700°C.	37
Figura 16 – Relação Temperatura x pH.	38
Figura 17 – Superfície de resposta e linhas de contorno para produção de biochar.....	43
Figura 18 - Superfície de resposta e linhas de contorno para carbono fixo.	43
Figura 19 - Superfície de resposta e linhas de contorno para PCI.....	43
Figura 20 - Superfície de resposta e linhas de contorno para PCE.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de pirólise e suas variações.....	19
Tabela 2 - Fatores e níveis.	27
Tabela 3 - Matriz experimental.....	28
Tabela 4 - Análise imediata.	31
Tabela 5 - Poder calorífico.....	32
Tabela 6 - Massa específica.	38
Tabela 7 – Rendimento de produtos gerados no processo de pirólise.	39
Tabela 8 - Matriz resposta experimental.....	40
Tabela 9 - Análise de ANOVA.....	42
Tabela 10 - Matriz resposta esperada.	45
Tabela 11 - Respostas máximas.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
F	Fator de Fisher
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
HHV	Higher Heat Value
LC ₃	Laboratório de Combustão e Captura de Carbono
LHV	Lower Heat Value
Ltda.	Limitada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCE	Proporção de Consumo Energético
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
pH	Potencial de Hidrogênio
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMQ	Média Quadrática
SQ	Soma Quadrática
TG/DTG	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

b_i	coeficientes do modelo de regressão
CE_t	consumo energético total
m	massa
PCE	proporção do consumo energético
PCI	poder calorífico inferior
X	matriz experimentos x b
x_i	variáveis independentes relacionadas aos fatores
Y	fração mássica dos produtos da pirólise
y	matriz experimentos x respostas experimentais
$\hat{y}$	resposta esperada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	14
1.2	MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA	15
1.3	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL	17
2.2	PRODUÇÃO FLORESTAL E POTENCIAL DO SEU USO	18
2.3	PIRÓLISE DE BIOMASSA	18
2.4	PIRÓLISE DE RESÍDUO FLORESTAL	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	MATÉRIAS PRIMAS	20
3.1.1	Biomassa	20
3.1.1.1	Resíduos florestais	20
3.1.2	Classificação e preparação da amostra	21
3.2	SISTEMAS EXPERIMENTAIS	23
3.2.1	Reator pirolítico de leito fixo	23
3.3	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E PRODUTOS GERADOS	24
3.3.1	Análise imediata	24
3.3.2	Poder calorífico	24
3.3.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	25
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
3.3.5	Potencial de hidrogênio (pH)	25
3.3.6	Massa específica aparente	26
3.4	MÉTODOS APLICADOS	27
3.4.1	Planejamento experimental em reator de pirólise	27
3.4.3	Balanco de massas	28
3.4.4	Proporção do consumo energético (PCE)	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1	ANÁLISE IMEDIATA	30
4.2	PODER CALORÍFICO	32
4.3	FTIR	33

4.4	MEV.....	34
4.5	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)	37
4.6	MASSA ESPECÍFICA.....	38
4.7	BALANÇO DE MASSA	38
4.8	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DCCR	39
4.9	PCE	40
4.10	ANOVA.....	41
4.11	MATRIZ RESPOSTA	44
4.12	RESPOSTA MÁXIMA	45
5	CONCLUSÃO	46
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICE A – Curvas TG/DTG da análise imediata de biochar dos experimentos.....	50

1 INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Os dias atuais revelam um rápido aumento na demanda e consumo de energia mundial e com isso há o crescimento de problemas ambientais e de sustentabilidade. Uma das soluções apresentadas por pesquisadores é a utilização de biomassa como fonte de energia renovável substituta aos combustíveis fósseis convencionais (LIU; HAN, 2015; YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015).

Biomassa refere-se a todo recurso renovável provido da matéria orgânica de origem animal ou vegetal, podendo ser utilizada na produção de energia obtida a partir de fontes não alimentares, normalmente providos de resíduos (agrícolas, de madeira, industriais, domésticos) (ANEEL, 2008).

A maior parte da energia provida de biomassa vem da madeira ou resíduos de madeira, com cerca de 64% normalmente vindos de sobras do corte de árvores e do processamento industrial, representando um importante papel no desenvolvimento de novos combustíveis e fontes de energia alternativos (YORGUN; YILDIZ, 2015).

Resíduos florestais são uma matéria-prima presente em grande quantidade, e estima-se que 12,4 milhões de toneladas desses resíduos serão usados para produção de energia anualmente a partir de 2022, equivalendo a 14% da produção de energia vinda de biomassa provida da madeira (JACOBSON et al., 2016).

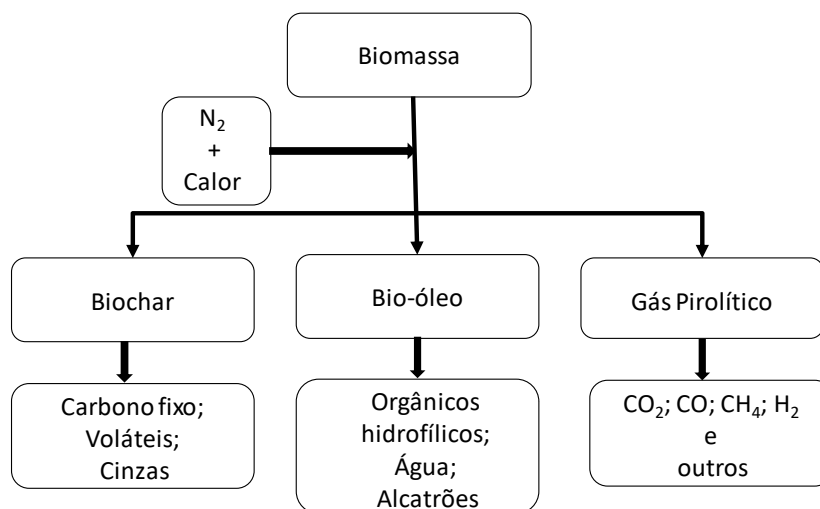
Para se ter melhor aproveitamento da biomassa, diversas tecnologias de conversão estão sendo desenvolvidas, entre elas a pirólise (processo de conversão termoquímica) tem se destacado por ser capaz de produzir biocombustíveis sólido (biochar), líquido (bio-óleo) e gasoso (gás pirolítico) por diferentes mecanismos de conversão (AYSU; KÜÇÜK, 2014; HEEDE; ORESKES, 2016; MUAZU; STEGEMANN, 2015).

Esses mecanismos são divididos em primário e secundário, sendo o primário o responsável pela formação do biochar, despolimerização e fragmentação, enquanto no secundário ocorre devolatilização (PATUZZI et al., 2015; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

As condições experimentais e o tipo de biomassa utilizados influenciam diretamente na quantidade e composição química dos produtos obtidos. Diferentes condições resultam em diferentes proporções mássicas dos produtos (BRIDGWATER, 2012; BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; CHEN; PENG; BI, 2015).

O processo de obtenção dos produtos pode ser visto de forma simplificada na Figura 1.

Figura 1 - Representação do processo de pirólise.



Fonte: Vieira, F. R. (2020).

A pirólise pode ser classificada em três tipos: lenta, intermediária e rápida. As diferenças estão na razão de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência, que consequentemente levam a diferentes porcentagens dos produtos (biochar, bio-óleo e gás pirolítico) (CIUTA et al., 2014; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015; TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; YANG et al., 2017).

1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

A indústria de árvores plantadas gera vários tipos de resíduos sólidos em suas atividades. Em 2016 foram cerca de 47,8 milhões de toneladas de resíduo gerado, sendo 70,5% de atividades florestais e 29,5% pelas atividades industriais. Na atividade florestal 99,7% dos resíduos (cascas, galhos, folhas) são mantidos como forma de proteção e fertilização do local, já na atividade industrial 66% são destinados à geração de energia por meio da queima e 25,5% são reciclados (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2017).

Os resíduos florestais apresentam-se como uma fonte renovável de energia e a aplicação da pirólise deste resíduo possibilita a obtenção de um biocombustível líquido, aumentando sua densidade energética e facilitando seu manuseio e armazenagem.

1.3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste projeto é realizar a pirólise de resíduos florestais por meio de processo convencional para a obtenção de seu produto sólido para avaliar o potencial energético do produto obtido.

Os objetivos específicos são:

1. Realizar a preparação e caracterização físico-química dos resíduos florestais;
2. Realizar os ensaios de pirólise convencional a partir da matriz experimental planejada no método de superfície de resposta DCCR;
3. Determinar o potencial energético do biochar e comparar com o material *in natura*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

Tripathi, Sahu e Ganesan (2016), descrevem em seu trabalho que a biomassa é um produto orgânico ou não, disponível naturalmente, e obtido de diversas fontes renováveis não alimentares, como dejetos de animais e resíduos (industriais, florestais e municipais), além de ser a fonte mais promissora de energia alternativa, depois da energia solar.

Chen, Peng e Bi (2015), Hsu, Huang e Kuo (2015) e Tripathi, Sahu e Ganesan (2016), apresentam a biomassa vegetal como um dos recursos de energia solar indireta, através da fotossíntese, onde as plantas se desenvolvem pela absorção de dióxido de carbono, água e nutrientes do solo pela ação da luz solar e quando é consumida como combustível, todo dióxido de carbono, proveniente do carbono contido na biomassa, é incorporado durante o crescimento, tornando a emissão nula.

Para Thornley e colaboradores (2015), a biomassa pode ser utilizada em aplicações energéticas, produção de químicos e biomateriais e seu uso geralmente requer rotas de conversões em várias etapas, sendo necessário o aprimoramento dos processos de conversão para maximizar a eficiência.

De acordo com Tripathi, Sahu e Ganesan (2016), a principal fonte de biomassa para geração de energia é a referente ao leito lenhoso originária de áreas florestais composta por partes de diferentes plantas, flores e árvores.

Chen, Peng e Bi (2015), mostram em seu estudo que a biomassa possui cinco componentes: celulose, hemicelulose, lignina, extrativos orgânicos e minerais inorgânicos, sendo os três primeiros os principais componentes da biomassa e seus percentuais em peso dependem das espécies consideradas.

Chen, Peng e Bi (2015) e Liu e Han (2015), revelam em seus trabalhos que por possuírem diferentes composições e estruturas, a celulose, hemicelulose e lignina possuem diferentes características de decomposição térmica. A celulose se decompõe entre 315 a 400°C, a hemicelulose entre 220 e 315°C e a lignina entre 160 a 900°C.

2.2 PRODUÇÃO FLORESTAL E POTENCIAL DO SEU USO

Segundo Rocha e colaboradores (2017), no Brasil, as atividades industriais e agroindustriais geram cerca de 97,7 e 290,8 milhões de toneladas de resíduos por ano, respectivamente, entre eles resíduos florestais.

Para Yorgun e Yildiz (2015), 90% de toda energia utilizada provém dos combustíveis fósseis e a biomassa vem se apresentando como a principal substituta. A maior parte da energia provida da biomassa é originada da madeira e de seus resíduos, cerca de 64%.

Jacobson e colaboradores (2016), mostram em seu estudo que resíduos florestais são um recurso abundante e tem sido muito estudado como fonte de biomassa para produção de biocombustíveis. Lenha e carvão vegetal são utilizados como fonte de calor pela humanidade há muito tempo.

Para Wang e Wang (2016), a biomassa lignocelulósica é uma fonte de energia abundante, renovável e com emissão nula, além de não perturbar a cadeia alimentar. Nas últimas décadas, a conversão da biomassa lignocelulósica em combustíveis e químicos vem chamando bastante atenção de pesquisadores.

2.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA

Segundo Mohan, Pittman e Steele (2006), a pirólise é realizada desde a época do antigo Egito e desde então suas técnicas foram aprimoradas. Ressaltam também que fontes de energia renovável podem ser usadas como substitutas ao combustível fóssil. É caracterizada pela decomposição térmica de materiais sem a presença oxigênio ou com baixo teor quando é requerido a combustão completa. Na literatura antiga a pirólise era generalizada como carbonização, obtendo como principal produto um sólido. Na Tabela 1 tem-se diferentes métodos de pirólise e seus respectivos tempos de residência, taxa de aquecimento, temperatura e produtos gerados.

Tabela 1 - Métodos de pirólise e suas variações.

Tecnologia	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Produtos
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Óleo, gás e carvão
Rápida	0,5-5 s	Muito alta	650	Bio-óleo
Instantânea - líquida	<1 s	Alta	<650	Bio-óleo
Instantânea-gás	<1 s	Alta	<650	Químicos, gás
Ultra	<0,5 s	Muito alta	1000	Químicos, gás
Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo
Hidro-pirólise	<10 s	Alta	<500	Bio-óleo
Metano-pirólise	<10 s	Alta	>700	Químicos

Fonte: Adaptado de Mohan, Pittman e Steele (2006).

2.4 PIRÓLISE DE RESÍDUO FLORESTAL

Segundo Mohan, Pittman e Steele (2006), a madeira possui três principais componentes, sendo celulose a maior parte (40 a 50%), seguida pela hemicelulose a segunda maior (25 a 35%) e pela lignina a terceira maior (23 a 33%). Revelam também que a celulose se degrada a uma temperatura entre 240 e 350°C, a hemicelulose entre 200 e 260°C e a lignina entre 280 e 500°C.

Em seus estudos Hodgson e colaboradores (2016) tentam otimizar o processo da pirólise utilizando o processo proposto por Taguchi e análise termogravimétrica (TGA). Realizaram o processo até a temperatura de 600°C. Concluíram que a temperatura é um importante fator para a produção de bichar, mas não para sua qualidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1 Biomassa

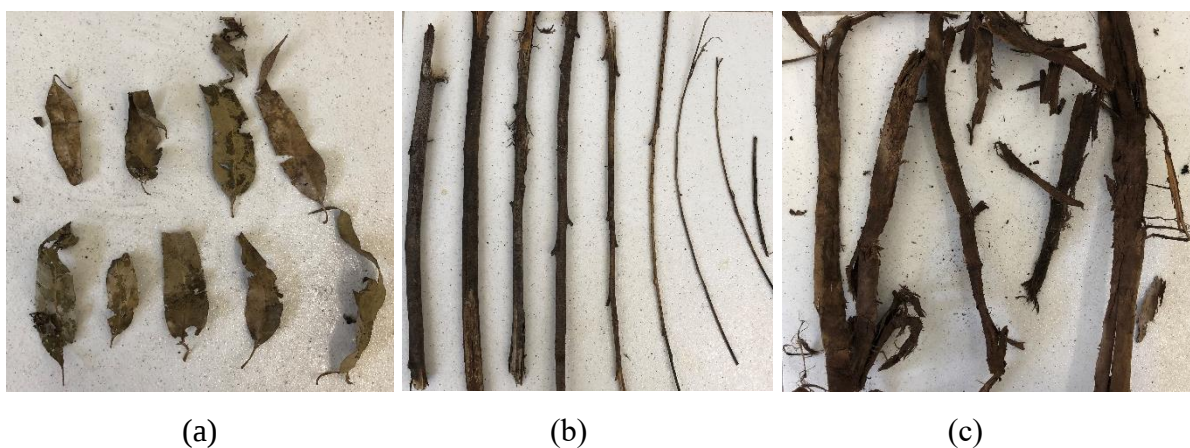
Segundo Foelkel (2016), uma floresta de eucalipto, tomando como referência do peso seco de biomassa, é composta por 75%, sendo de madeira de tronco, que é a matéria prima do processo produtivo e 5% de cascas, 3% de folhas, 8,5% de galharia e 8,5% de raízes classificados como resíduos florestais.

Os resíduos utilizados para esse estudo foram cascas, folhas e galhos e foi realizada uma proporção mássica sintética para a obtenção da quantidade de cada componente na mistura utilizada nos experimentos, tendo como resultado a proporção de 30% de casca, 18% de folha e 52% de galho.

3.1.1.1 Resíduos florestais

Folha (Figura 2 a) é um órgão geralmente verde, constituído por uma lâmina que se desenvolve nos ramos e no caule das plantas, onde se processa a elaboração da matéria nutritiva pela fotossíntese. Os galhos (Figura 2 b) são as subdivisões do caule de árvores e arbustos e possuem a mesma constituição. A casca representada pela Figura 2 c é a camada externa que envolve os troncos e galhos como descrito pelo dicionário Michaelis, da editora Melhoramentos Ltda. (2019).

Figura 2 – Resíduos florestais: (a) folhas, (b) galhos e (c) cascas.



Fonte: Autoria própria.

As amostras de resíduos do processo florestal foram fornecidas pela Companhia de papel e celulose Suzano localizada no estado de São Paulo. Essa empresa utiliza em seu processo produtivo a madeira proveniente do eucalipto das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*.

Para garantir a uniformidade das amostras durante todo o experimento, elas foram trituradas, moídas e separadas em peneiras padrão ASTM.

3.1.2 Classificação e preparação da amostra

As amostras foram recebidas previamente separadas entretanto foi necessário realizar uma classificação manual como mostrado na Figura 3, para evitar a contaminação ou mistura não controlada nos experimentos.

Figura 3 – Classificação das amostras em (a) folhas, (b) galhos e (c) cascas.

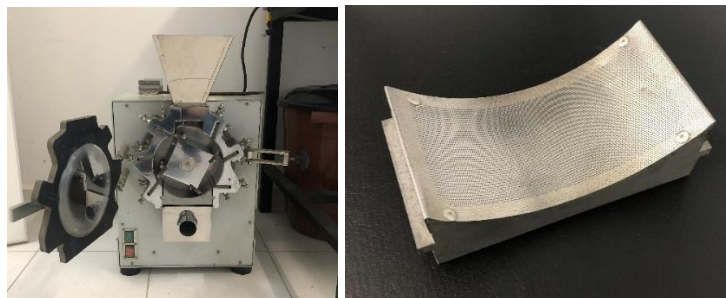


Fonte: Autoria própria.

Após a classificação as amostras foram ventiladas por um soprador de ar e secas em uma estufa por 24 horas a temperatura de 100°C para extração de sua umidade natural para evitar a decomposição das amostras.

Em seguida as amostras secas foram trituradas em um triturador de biomassa para a realização dos testes de pirólise e parte dessas amostras foram moídas em um moinho de facas (Figura 4 a) equipamento com peneira de retenção de 0,5 mm (Figura 4 b) utilizada para padronizar a granulometria máxima de saída de amostra moída amostras para a realização das caracterização termogravimétrica e determinação do poder calorífico das amostras *in natura*.

Figura 4 – (a) Moinho de facas e (b) peneira 0,5 mm.



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Na determinação da análise de poder calorífico inferior (PCI) do biochar a separação das amostras foi realizada por quarteamento, onde a amostra foram dividida em quatro partes iguais consecutivamente até obter uma quantidade suficiente para realização da análise (Figura 5), mm seguida as amostra forma triturada em um almofariz (Figura 6).

Figura 5 - Preparação da amostra de biochar.



Fonte: Autoria própria.

Figura 6 - Almofariz com amostra triturada.



Fonte: Autoria própria.

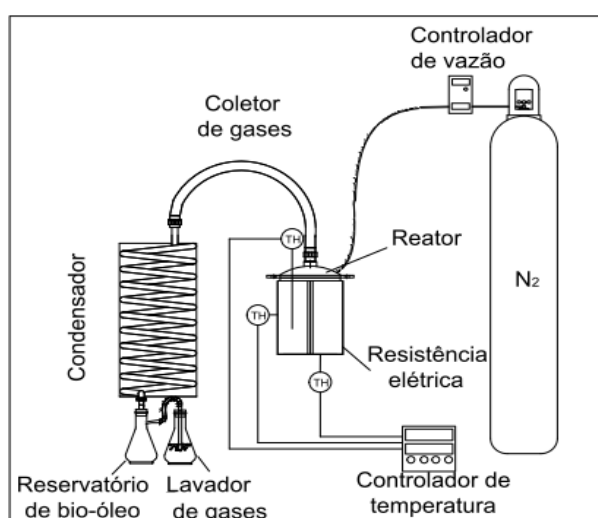
3.2 SISTEMAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Reator pirolítico de leito fixo

A bancada experimental (Figura 7) é constituída por reator de leito fixo construído em aço carbono, sistema de aquecimento elétrico, sistema de condensação de material volátil, instrumentação para o controle da temperatura, controle vazão de gás de arraste.

A biomassa foi colocada no interior do reator que é envolvido por uma resistência elétrica que fornece calor ao sistema. Em seguida foi injetado N_2 no interior do reator para remoção de todo ar no sistema, então o sistema de aquecimento foi ligado e as temperaturas internas e externas do reator foram monitoradas e controladas por um controlador de temperatura previamente programada com a taxa de aquecimento, temperatura de processo e tempo de residência de cada experimento. A injeção de N_2 , além de manter a atmosfera inerte também é utilizada como gás de arraste ou seja auxilia na remoção dos voláteis durante o processo, a vazão é controlada por um controlador de vazão de gases. Após o início do processo de pirólise da biomassa, o material volátil obtido é conduzido pelo coletor de gases até o condensador em espiral que está mergulhado em água onde ocorrendo o arrefecimento. A porção condensável é convertida em bio-óleo, enquanto os gases não condensáveis são descartados após passar pelo lavador de gases.

Figura 7 - Esquema da bancada experimental.



Fonte: Vieira, F. R. (2020).

3.3 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E PRODUTOS GERADOS

3.3.1 Análise imediata

Na análise imediata determinam-se os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas por meio da análise termogravimétrica, seguindo a metodologia discutida por Karatepe e Küçükbayrak (1993).

3.3.2 Poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) são determinados com a utilização de um calorímetro IKA C2000 (Figura 8 a), disponível no LC₃, utilizando-se a norma ASTM e o procedimento descrito no manual do equipamento. Em cada ensaio, $0,30 \pm 0,05$ g de amostra é adicionada em um cadinho de aço inox, sendo então colocado no vaso pressurizado. A ignição é feita com fio padrão de algodão e após o fechamento do equipamento, a combustão ocorre pela injeção de oxigênio puro com pressão entre 30 e 35 bar no vaso.

Para a medição do PCI, cerca de $(1,0 \pm 0,5)$ g da amostra é seca em uma balança semi-analítica com infravermelho MARCONI ID50 (Figura 8 b) com temperatura de 105°C até que a variação na massa fosse menor que 0,05% durante 30s.

Figura 8 – (a) Calorímetro (b) Balança semi-analítica.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na espectroscopia de infravermelho os espectros são medidos utilizando-se o analisador Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR/ATR disponível no Laboratório de Plasma do Departamento de Física (FEG/UNESP). Essa análise é usada para medir a emissão de absorção e difusão de um espectro infravermelho em um meio líquido, sólido ou gasoso. A radiação infravermelha incide sobre a amostra, sendo parte transmitida e outra absorvida. O espectro cria um padrão permitindo identificar os grupos funcionais presentes na amostra.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As estruturas morfológicas das amostras são obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS) da Oxford Instruments, modelo Carl Zeiss EVO MA15 disponível no Laboratório de Microscopia e Microestruturas (LAIMat) do Departamento de Engenharia de Materiais (FEG/UNESP). As amostras de biomassa e produtos gerados são avaliados sem passar por processo de moagem, obtendo-se imagens com amplitude de 1000 vezes conforme metodologia aplicada por Soltani e colaboradores (2015).

3.3.5 Potencial de hidrogênio (pH)

O pH é um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio, determinado através da concentração de íons de Hidrogênio (H^+). Quanto menor o pH, maior a concentração de H^+ e menor a concentração de OH^- .

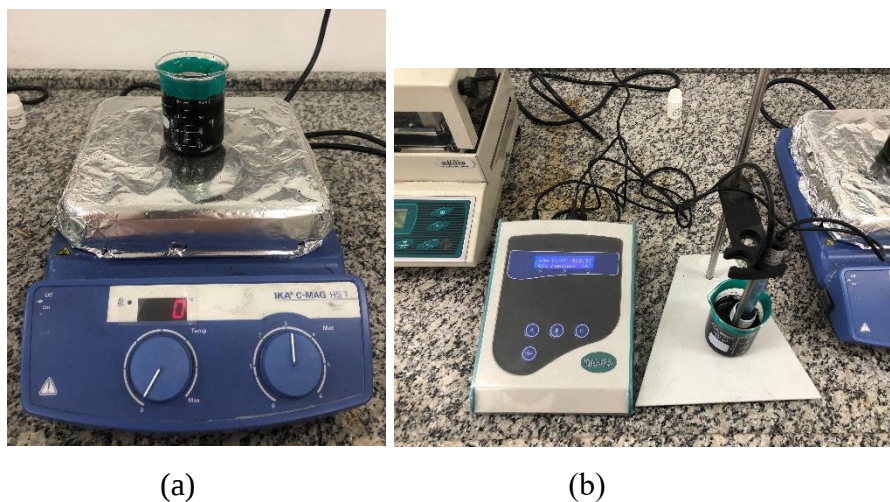
Para medição do pH e biochar foi utilizado um pHmetro modelo 522 da MS Tecnopon Equipamentos, disponível no LC3.

O biochar foi adicionado a proporção mássica de mistura 1:50 (g/mL) com água deionizada em um becker de vidro de 100 mL, agitada por um agitador magnético Marconi modelo MA1085/1 (Figura 9 a) a uma rotação de 660 rpm por 30 minutos como proposto por Dooley (2015).

Para a medição, o eletrodo foi mergulhado na amostra por 15 minutos para a estabilização da leitura, como mostrado na Figura 9 b.

Foi realizada a calibração do pHmetro com soluções tampão (Buffer) de pH ($4,00 \pm 0,02$), ($7,00 \pm 0,02$) e ($10,00 \pm 0,02$) antes das análises, utilizando 20 mL de cada solução.

Figura 9 – (a) Agitador magnético, (b) Medição do pH.

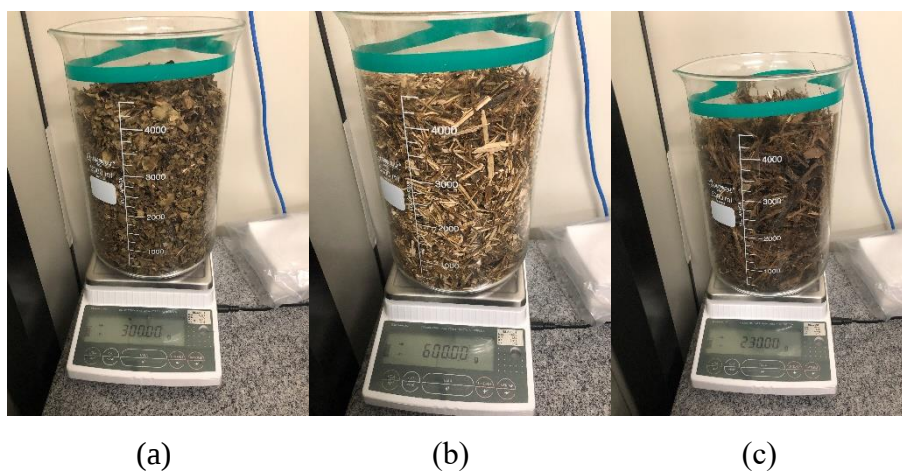


Fonte: Autoria própria.

3.3.6 Massa específica aparente

A massa específica aparente foi determinada utilizando medido o volume de cada amostra in natura (folhas, cascas e galhos) separadamente em um becker de vidro de 5L e pesando sua massa em uma balança digital obtendo a massa específica em kg/m^3 (Figura 10).

Figura 10 - Realização do cálculo da massa específica para (a) folha, (b) galho e (c) casca.



Fonte: Autoria própria.

3.4 METÓDOS APLICADOS

3.4.1 Planejamento experimental em reator de pirólise

Neste estudo é aplicado o método de superfície de resposta com delineamento composto central rotacional (DCCR) de segunda ordem (2^2) com o objetivo de avaliar os fatores que influenciam na produção de biochar, PCS, PCE e carbono fixo no biochar. De acordo com o estudo de Venkatesan, Harris e Greyling (2014) e Obeng, Morrell e Napier-Munn (2005), o DCCR diminui o número de experimentos, permitindo analisar os efeitos de múltiplas variáveis simultâneas.

Os fatores considerados no planejamento experimental foram a temperatura e a massa de biomassa, avaliados em cinco níveis ($-\sqrt{2}$; -1; 0; 1; $\sqrt{2}$), realizando-se 13 experimentos de pirólise nas condições determinadas no planejamento, sendo cinco no ponto central (0; 0), conforme os dados mostrados nas Tabela 2 e Tabela 3.

O tempo de residência (3600 s), a taxa de aquecimento ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) e o fluxo de gás (100 mL/min) foram mantidos fixos em todos os experimentos.

Tabela 2 - Fatores e níveis.

Fatores		Níveis				
Codificado	Numérico	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
X_1	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	300	400	500	600	700
X_2	Massa (g)	125	218,75	312,5	406,25	500

Fonte: Autoria própria.

Com as respostas obtidas dos experimentos, tem-se um modelo quadrático. A equação (1) mostra o modelo de superfície de resposta de segunda ordem.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

Tendo x_1 e x_2 como variáveis independentes relacionadas aos fatores e b_i os coeficientes do modelo de regressão. Os coeficientes foram calculados utilizando a equação (2).

$$b = (X^t \cdot X)^{-1} X^t \cdot y \quad (2)$$

Tabela 3 - Matriz experimental.

Experimentos	Matriz			
	Codificada		Nominal	
			T (°C)	m (g)
1	-1	-1	400	218,75
2	1	-1	600	218,75
3	-1	1	400	406,25
4	1	1	600	406,25
5	0	0	500	312,5
6	0	0	500	312,5
7	0	0	500	312,5
8	0	0	500	312,5
9	0	0	500	312,5
10	$-\sqrt{2}$	0	300	312,5
11	0	$\sqrt{2}$	500	500
12	$\sqrt{2}$	0	700	312,5
13	0	$-\sqrt{2}$	500	125

Fonte: Autoria própria.

3.4.2 Análise de Variância (ANOVA)

A metodologia para avaliar as fontes de variação pode ser encontrada em literatura da área de estatística e de acordo com o estudo de Vieira e colaboradores (2020), com os resultados obtidos na ANOVA é possível avaliar qual o fator da matriz experimental é o de maior significância. Sendo assim o valor de F determina o nível de significância do parâmetro do experimento. O valor F é tabelado e está sendo considerado 5%. Portanto para condição de “maior é melhor” o valor de F deve ser superior a 3,97 (F_{critico}) para indicar a relevância do parâmetro.

3.4.3 Balanço de massas

O balanço de massa é definido pela equação (3) sendo m a massa da biomassa e dos produtos gerados (biochar, bio-óleo e gás pirolítico).

$$m_{\text{biomassa}} = m_{\text{biochar}} + m_{\text{bio-óleo}} + m_{\text{gás pirolítico}} \quad (3)$$

3.4.4 Proporção do consumo energético (PCE)

A proporção de consumo energético (PCE) é determinada pela equação (4), adaptada de Vieira e colaboradores (2020) e representa a quantidade de energia requerida pela biomassa para atingir a temperatura de reação do processo dividida pela quantidade de energia disponível nos produtos, sendo CE_t o consumo energético total; m a massa de biomassa (mistura); PCI o poder calorífico inferior e Y a fração mássica dos produtos da pirólise.

Quanto menor esse valor, melhor é a proporção, pois o consumo energético é menor que o poder calorífico do biochar.

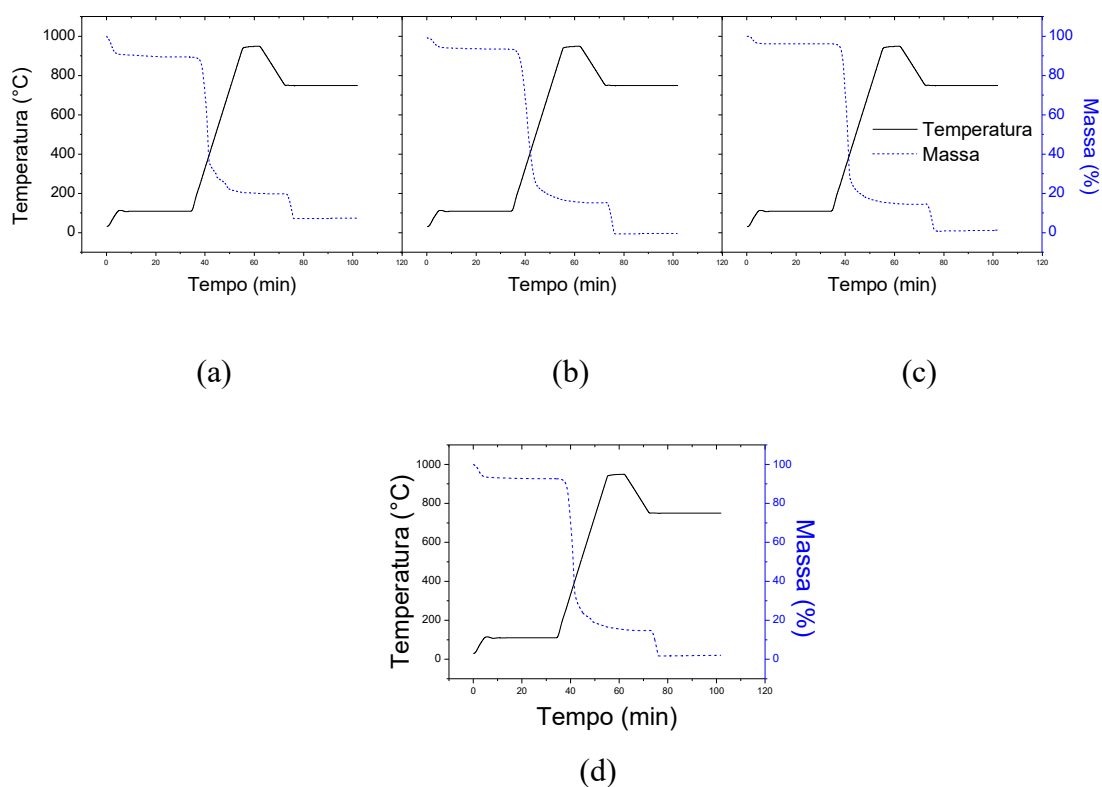
$$PCE = \frac{\left(\frac{CE_t}{m}\right)}{(PCI \cdot Y)_{\text{biochar}}} \quad (4)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE IMEDIATA

São apresentados na Figura 11 as curvas TG/DTG características da análise imediata das amostras *in natura* de folha, de casca e de galho. As curvas TG/DTG da análise imediata das amostras de biochar estão no APÊNDICE A. Os percentuais de cada componente (umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas) das *in natura* foram obtidas realizado análise em duplicatas e das amostras de biochar foram analisados uma única vez sendo que os resultados foram agrupados na Tabela 4.

Figura 11 - Curvas TG/DTG da análise imediata de (a) casca, (b) folha, (c) galho e (d) mistura.



Fonte: Autoria própria.

Para as análises imediatas das amostras *in natura*, verificou-se que a casca tem o maior percentual de umidade (8,02%) e galho o menor (3,29%). As amostras de folha e galho apresentam teor de material volátil na ordem de 69%, sendo que a mistura tem um maior

percentual, 77,79%. A folha, galho e casca tem percentual de carbono fixo similar dada a variação do desvio padrão. Os percentuais de cinza são similares a todas as amostras *in natura*

Tabela 4 - Análise imediata.

AMOSTRA	UMIDADE	VOLÁTEIS	CARB. FIXO	CINZAS
	%	%	%	%
<i>In Natura</i>				
Folha	4,76±0,39	69,14±1,73	21,02±3,16	5,08±4,50
Casca	8,02±3,48	69,93±2,52	17,57±4,66	4,48±3,70
Galho	3,29±0,53	74,34±1,75	20,51±0,91	1,86±1,36
Mistura	7,37	77,79	13,03	1,81
Biochar				
BC 1	3,02	25,45	11,27	60,27
BC 2	1,55	11,21	10,47	76,78
BC 3	1,82	18,42	12,95	66,81
BC 4	1,50	9,52	18,21	70,77
BC 5	2,74	13,90	15,09	68,27
BC 6	1,72	15,49	6,87	75,91
BC 7	1,48	12,36	7,61	78,55
BC 8	4,31	10,93	13,52	71,24
BC 9	1,39	11,50	14,13	72,98
BC 10	4,18	26,06	17,36	52,40
BC 11	4,79	10,17	12,73	72,31
BC 12	1,56	9,22	13,65	75,56
BC 13	3,00	15,12	14,80	67,08

Fonte: Autoria própria.

Para as análises imediatas das amostras de biochar o experimento 11 possui o maior percentual de umidade, 4,79%, e o experimento 9 o menor, 1,39%. Para os voláteis, o experimento 10 apresenta 26,06%, sendo o maior percentual, e o experimento 12 o menor, 9,22%. O percentual de carbono fixo é maior no experimento 4, 18,21%, e menor no experimento 6, 6,87%. O experimento 7 possui o maior percentual de cinza, 78,55%, enquanto o experimento 10 o menor, 52,40%.

4.2 PODER CALORÍFICO

São apresentados na Tabela 5 os valores de poder calorífico superior das amostras *in natura* de folha, galho, casca e mistura e poder calorífico inferior das amostras de biochar e mistura.

Tabela 5 - Poder calorífico.

AMOSTRA	PCS	PCI
	MJ/kg	MJ/kg
<i>In Natura</i>		
Folha	17,34±1,51	-
Casca	13,98±0,23	-
Galho	17,46±0,04	-
Mistura	16,65±0,19	17,38±0,06
Biochar		
BC 1	-	28,16±0,66
BC 2	-	28,05±0,02
BC 3	-	28,12±0,38
BC 4	-	28,00±1,04
BC 5	-	28,29±0,54
BC 6	-	29,43±0,44
BC 7	-	28,44±0,81
BC 8	-	28,53±0,32
BC 9	-	26,90±0,36
BC 10	-	25,57±0,17
BC 11	-	29,84±0,64
BC 12	-	28,26±0,56
BC 13	-	27,40±0,15

Fonte: Autoria própria.

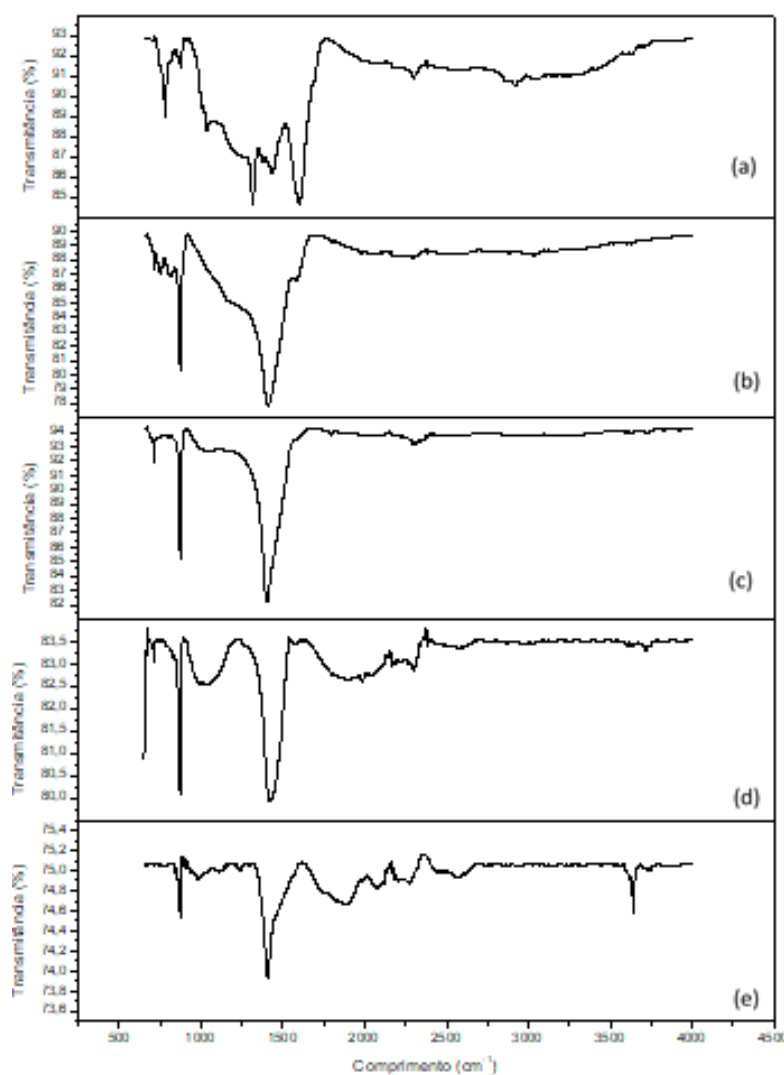
Para as amostras *in natura* o galho e folha apresentam poder calorífico superior similar, 17,34 e 17,46 MJ/kg respectivamente, e a casca apresenta o menor poder calorífico superior, 13,98 MJ/kg. O PCS da mistura é a média dos valores de folha, casca e galho, 16,65 MJ/kg, mostrando que a amostra de mistura é representativa.

Para as amostras de biochar os experimentos 6 e 11 são os que possuem maior poder calorífico inferior, 29,43 e 29,84 MJ/kg respectivamente, seguidos pelos experimentos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 e 12 que apresentam aproximadamente 28 MJ/kg. O experimento 10 apresenta o menor valor de PCI, 25,57 MJ/kg.

4.3 FTIR

Na Figura 12 tem-se a análise de FTIR onde são identificados os grupos funcionais e ligações químicas dos elementos que compõem as amostras de biochar. Sendo que os experimentos utilizados foram os experimentos 10, 3, 7, 4 e 12 respectivamente.

Figura 12 - FTIR dos Biochar (a) BC 10, (b) BC 3, (c) BC 7, (d) BC 4, (e) BC 12.



Fonte: Autoria própria.

Percebe-se que as análises são parecidas com as análises do trabalho de Wilson, Tremain e Moghtaderi (2018) e Vieira e colaboradores (2020), tendo as faixas de 3100 a 3400 cm^{-1} para hidroxilas (OH), 1700 cm^{-1} é do grupo das carboxilas, 1600 cm^{-1} para grupos C=C e ligações C-O e C-O-C para valores de 1035 e 1165 cm^{-1} , respectivamente.

Nota-se que as variações de grupos funcionais em cada experimento são alteradas conforme ocorre variação na temperatura, sendo que os comprimentos referentes aos grupos orgânicos diminuem conforme há aumento da temperatura, evidenciando a extração dos materiais voláteis contidos, foram selecionados apenas um experimento de cada temperatura pois não há diferença aparente nas estruturas observadas quando comparadas a amostras de mesma temperatura.

4.4 MEV

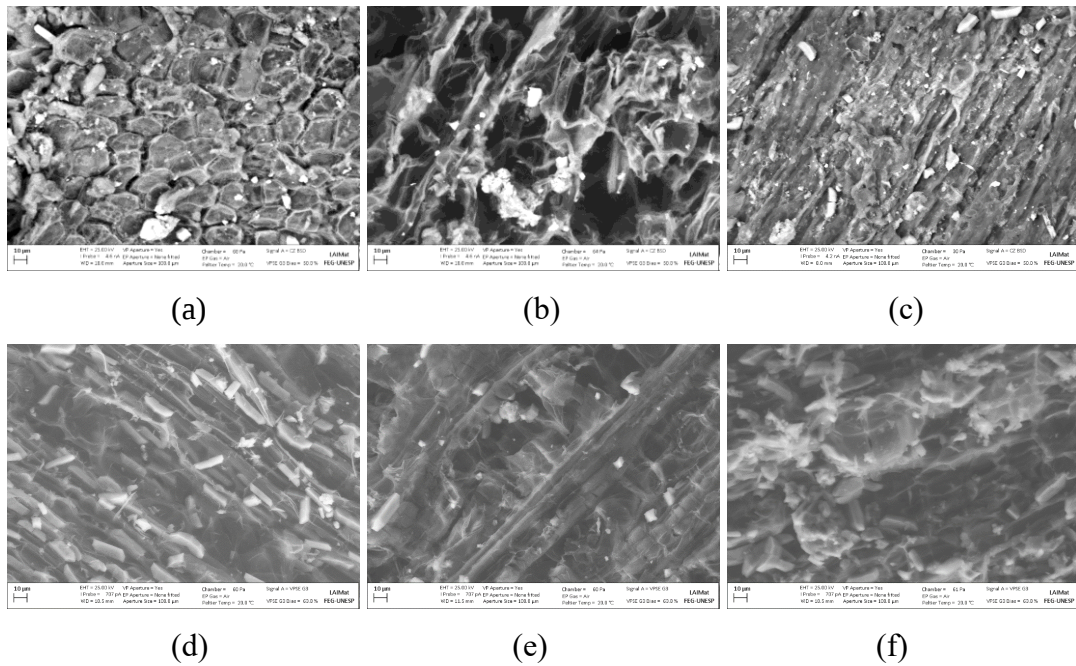
Na análise de MEV são observadas a morfologia das amostras *in natura* e de biochar, sendo possível notar a degradação dos componentes (hemicelulose, celulose e lignina) e avaliar a presença de cada estrutura.

Como a pirólise foi realizada com o material *in natura* triturado, após o processo as amostras permanecem com a mesma estrutura, sendo fácil a separação da folha, casca e galho mesmo após a pirólise da mistura.

Nas Figura 13 é apresentada a decomposição das amostras de casca *in natura* e nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700°C. É visível a mudança da aparência das estruturas conforme a temperatura é aumentada. Entre a amostra *in natura* e a amostra de biochar produzido na temperatura de 300°C não são mais visíveis as estruturas com aspecto lamelar.

Não é possível notar nenhuma diferença significativa entre 300 e 400°C, entretanto em 500°C um novo tipo de estrutura em forma cilíndrica é visível, sendo que em 600°C sua presença é mais esporádica e em 700°C inexistentes.

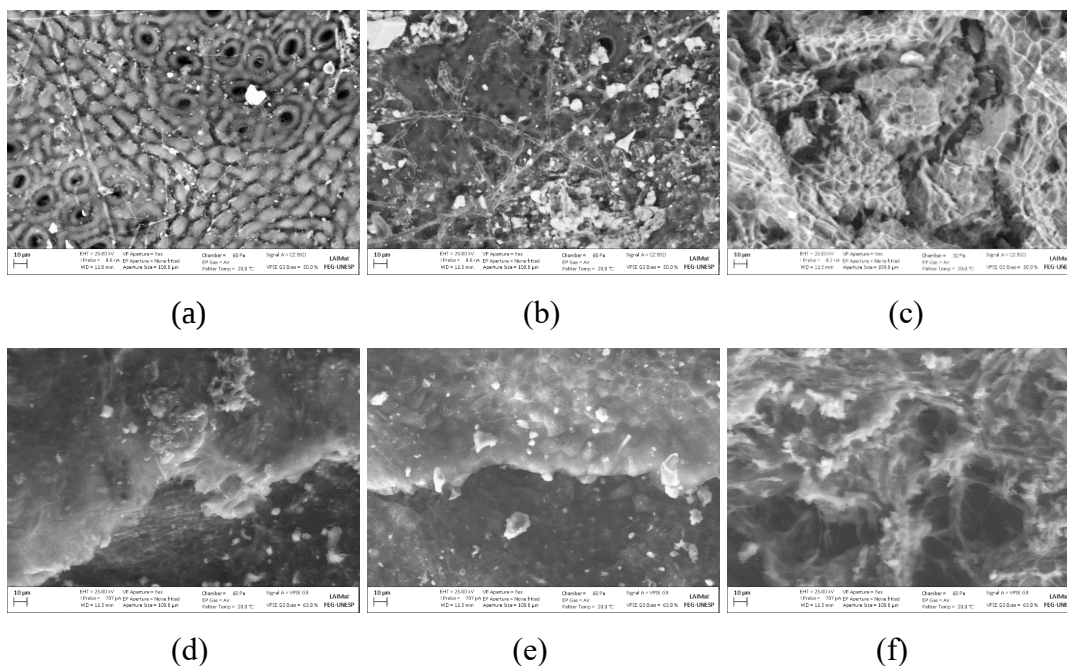
Figura 13 - MEV de casca ampliada em 1000x de (a) *in natura*, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C e (f) 700°C.



Fonte: Autoria própria

Nas Figura 14 é apresentada a decomposição das amostras de folha *in natura* e nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700°C. Entre a amostra *in natura* e a amostra de biochar produzido na temperatura de 300°C não são mais visíveis as estruturas com aspecto celular.

Figura 14 - MEV de folha ampliada em 1000x de (a) *in natura*, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C e (f) 700°C.

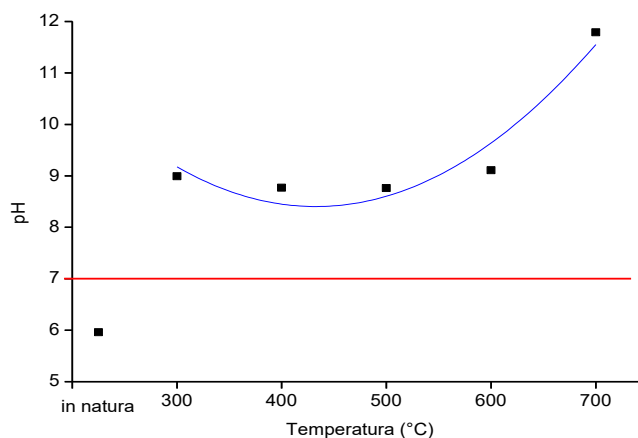


Fonte: Autoria própria.

Nas Figura 15 é apresentada a decomposição das amostras de galho *in natura* e nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700°C. Entre a amostra *in natura* e a amostra de biochar produzido na temperatura de 300°C não são mais visíveis estruturas com poros.

Entre 300 e 400°C não é possível notar diferença significativa, porém em 500°C é notável presença de estrutura ondulares que estão separadas e estas estruturas são degradadas entre 500 e 600°C. Na temperatura de 700°C nota-se a formação de uma nova estrutura em forma esférica.

Figura 16 – Relação Temperatura x pH.



Fonte: Autoria própria.

O teor de cinzas em 300°C é de 52,40%; 63,54% para 400°C; em 500°C é de 72,33%; 73,78% em 600°C e 75,56% em 700°C. Confirmando a tendência apontada na Figura 16.

4.6 MASSA ESPECÍFICA

As massas específicas foram medidas com amostras *in natura* trituradas de folhas, cascas, galhos e mistura e apresentadas na Tabela 6, essa informação é importante para dimensionamento de sistema de transporte, ou de processamento como o reator de pirólise

A massa específica da mistura é a média das amostras das massas específicas da casca folha e galho.

Tabela 6 - Massa específica.

Folha (kg/m³)	Casca (kg/m³)	Galho (kg/m³)	Mistura (kg/m³)
46	60	120	75

Fonte: Autoria própria.

4.7 BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa foi realizado calculado efetuando a pesagem dos produtos gerados no processo pirólise em cada experimento e comparando com a massa total de biomassa para determinação do percentual de biochar, bio-óleo e gás pirolítico produzidos.

Uma vez que somente são coletadas e medidas as amostras sólidas do processo que

corresponde ao biochar e as amostras líquidas que é o bio-óleo, o percentual de gás pirólítico foi determinando pela diferença entre a massa de biomassa e a somatória dos percentuais do biochar e do bio-óleo., como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Rendimento de produtos gerados no processo de pirólise.

Experimentos	Massa total	Biochar	Bio-óleo	Gás Pirolítico
	g	%	%	%
1	218,75	28,65	4,04	67,31
2	218,75	26,38	30,62	43,00
3	406,25	30,56	22,38	47,05
4	406,25	27,40	41,38	31,22
5	312,50	27,65	25,40	46,94
6	312,50	27,83	35,62	36,55
7	312,50	29,23	24,92	45,85
8	312,50	28,47	33,14	38,39
9	312,50	28,45	38,10	33,45
10	312,50	38,72	26,64	34,64
11	500,00	27,35	34,19	38,46
12	312,50	24,91	40,19	34,91
13	125,00	27,54	18,24	54,22

Fonte: Autoria própria.

4.8 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DCCR

A superfície de resposta é uma ferramenta estatística utilizada para modelar e analisar a influência de diferentes variáveis na resposta de um processo, de forma a identificar as variáveis e a influência na resposta para otimizar o processo (KOLA; MEKALA; GOLI, 2017).

Utilizando essa ferramenta, experimentos foram realizados a fim de determinar os efeitos das variáveis de entrada T (°C) e m (g) sobre a quantidade de biochar produzido,

concentração de carbono fixo, poder calorífico inferior, proporção de consumo energético e pH, determinando a configuração ótima do processo de pirólise lenta de resíduos florestais para produção de biochar (Tabela 8).

Tabela 8 - Matriz resposta experimental.

Experimentos	T (°C) X ₁	Massa (g) X ₂	Resposta				
			Biochar (%)	Carbono Fixo (%)	PCI (MJ/kg)	PCE	pH
1	400	218,75	28,65	60,27	28,16±0,66	0,85	8,84±0,18
2	600	218,75	26,38	76,78	28,05±0,02	2,28	9,25±0,02
3	400	406,25	30,56	66,81	28,12±0,38	0,40	8,69±0,30
4	600	406,25	27,40	70,77	28,00±1,04	1,14	8,98±0,11
5	500	312,50	27,65	68,27	28,29±0,54	1,01	8,84±0,01
6	500	312,50	27,83	75,91	29,43±0,44	0,96	8,83±0,13
7	500	312,50	29,23	78,55	28,44±0,81	0,90	8,81±0,08
8	500	312,50	28,47	71,24	28,53±0,32	0,95	8,71±0,01
9	500	312,50	28,45	72,98	26,90±0,36	1,00	8,75±0,05
10	300	312,50	38,72	52,40	25,57±0,17	0,24	8,99±0,12
11	500	500,00	27,35	72,31	29,84±0,56	0,61	8,57±0,05
12	700	312,50	24,91	75,56	28,26±0,56	1,91	11,79±0,34
13	500	125,00	27,54	67,08	27,40±0,15	2,63	8,82±0,01

Fonte: Autoria própria.

4.9 PCE

Na Tabela 8, a proporção de consumo energético (PCE) é maior em temperaturas maiores e massas menores e percebe-se que os experimentos 2, 4, 5, 12 e 13 apresentaram valores acima de 1, consumindo assim mais energia do que a energia contida no biochar gerado. O experimento 9 apresentou resultado igual a 1, concluindo-se assim que a energia utilizada é a mesma contida no biochar, portanto sendo um resultado não desejado.

Os demais testes apresentam valores menores que 1, sendo o experimento 10 o melhor, seguido pelos experimentos 3, 11, 1, 7, 8 e 6.

Os experimentos que superaram 1 foram aqueles que ou a temperatura era alta ou a massa era baixa. Sendo o pior resultado o experimento 13 que possuía a menor massa entre os experimentos.

4.10 ANOVA

Foi realizada análise de variância (ANOVA) dos efeitos das variáveis de entrada sobre a resposta, com um nível de significância de 95% e teste de regressão (R^2) para verificar a confiabilidade do modelo matemático do processo. Na Tabela 9 apresentam-se os resultados do modelo de regressão e da ANOVA a quantidade de biochar produzido, concentração de carbono fixo, poder calorífico inferior, proporção de consumo energético.

Nos resultados das análises da ANOVA das respostas dos experimentos, os valores são adequados aos processos, com MQ_R/MQ_r apresentando três valores acima e um abaixo do fator F tabelado (3,97), mostrando assim que os parâmetros são relevantes para todos, exceto PCI.

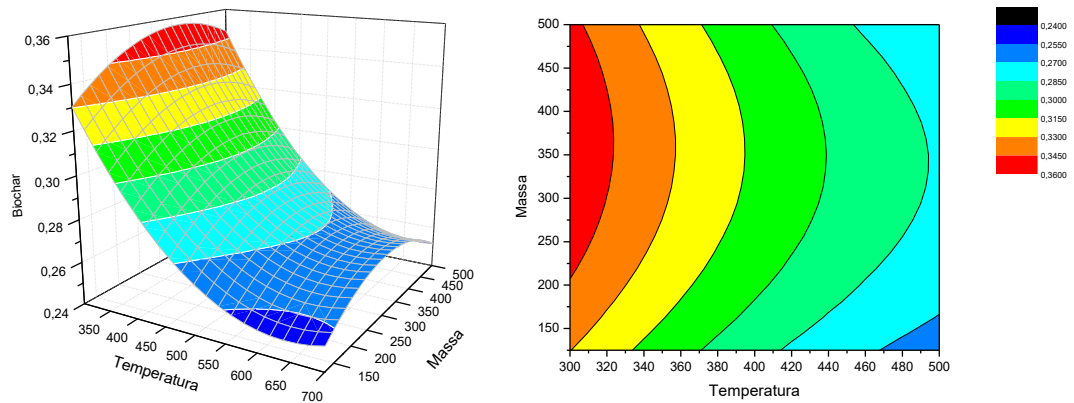
As superfícies de respostas juntamente com as linhas de contorno revelam os pontos de maior e menor de rendimento de biochar (Figura 17), carbono fixo (Figura 18), PCI (Figura 19) e PCE (Figura 20), para diversos valores de temperatura e massa.

Tabela 9 - Análise de ANOVA.

Fonte de Variação	SQ	GL	SMQ	F
Biochar				
Regressão	0,0099	5	0,0020	4,39
Resíduo	0,0032	7	0,0005	
Total	0,0131	12		
Falta de Ajuste	0,0002	3	5,1665E-0,5	0,07
Erro Puro	0,0030	4	0,0008	
% de Variação Explicada (R²)	75,80%			
Carbono Fixo				
Regressão	531,43	5	106,29	7,76
Resíduo	95,87	7	13,70	
Total	627,30	12		
Falta de Ajuste	63,98	3	21,33	2,68
Erro Puro	31,89	4	7,97	
% de Variação Explicada (R²)	84,72%			
PCI				
Regressão	6,38	5	1,28	1,25
Resíduo	7,12	7	1,02	
Total	13,50	12		
Falta de Ajuste	3,31	3	1,10	1,16
Erro Puro	3,81	4	0,95	
% de Variação Explicada (R²)	47,25%			
PCE				
Regressão	5,716	5	1,143	28,44
Resíduo	0,281	7	0,040	
Total	65,998	12		
Falta de Ajuste	0,008	3	0,003	0,04
Erro Puro	0,274	4	0,068	
% de Variação Explicada (R²)	95,31%			

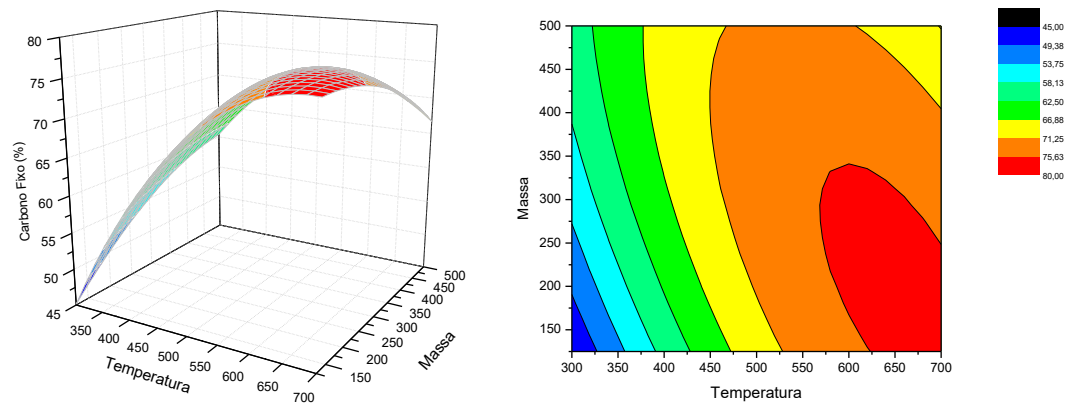
Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Superfície de resposta e linhas de contorno para produção de biochar.



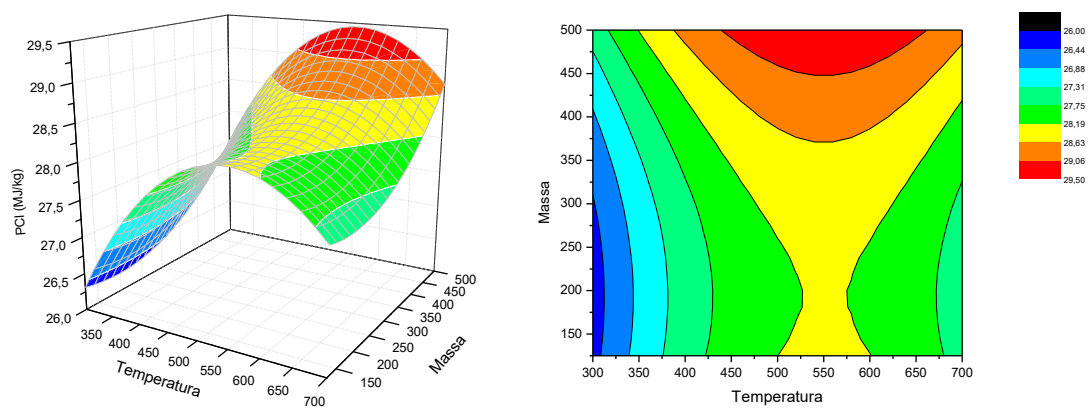
Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Superfície de resposta e linhas de contorno para carbono fixo.



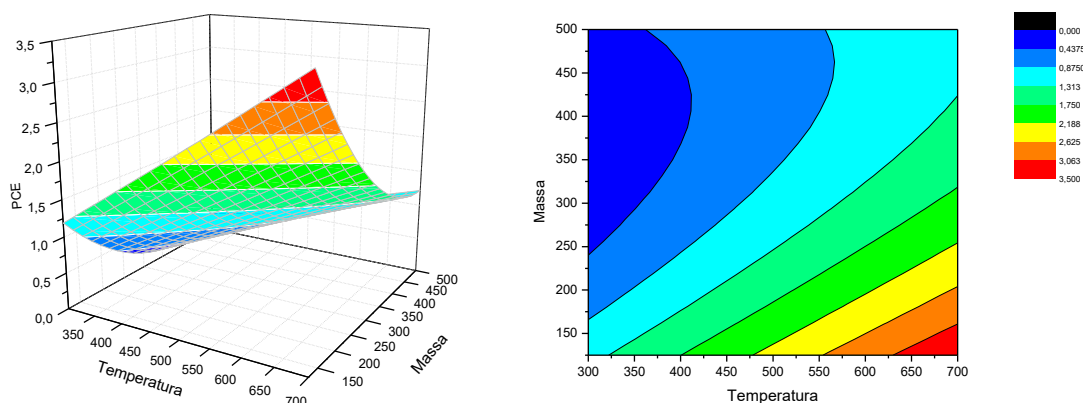
Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Superfície de resposta e linhas de contorno para PCI.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Superfície de resposta e linhas de contorno para PCE.



Fonte: Autoria própria.

4.11 MATRIZ RESPOSTA

Na Tabela 10 são apresentados os valores referentes as respostas otimizadas para o processo de pirólise lenta de resíduo florestal para produção de biochar.

Comparando com os valores experimentais para a produção de biochar, a variação calculada entre o modelo e os experimentos foi de 9% para os experimentos 1 e 10, seguido dos experimentos 3 e 12 com variação entre 6,30% e 6,77. O experimento 4 apresentou variação de 5,69% e o experimento 13 com 4,81%. Para o experimento 7, a variação é de 3,17%, enquanto os experimentos 2 e 5 variaram em 2,62% e 2,39%. Foi encontrado 1,77% de variação para o experimento 6 e os experimentos 8,9 e 11 com variação abaixo de 0,5%.

Para resposta de carbono fixo dos experimentos 5 e 7, a variação está em torno de 7%, sendo que os experimentos 1 e 10 variam na ordem de 5%, e os experimentos 6 e 13 variaram em 3%, seguidos dos experimentos 3, 4 e 8 que apresentaram variação de 2%. Os demais testes apresentação variação inferior a 1%.

Na comparação do PCI, o experimento que apresentou maior variação foi o 9 com 5% e as menores variações abaixo de 1% foram apresentadas pelos experimentos 2, 3, 5, 7 e 8. Os demais experimentos variam entre 1% e 4%.

As maiores variações foram observadas para o PCE, sendo os maiores valores para os experimentos 3 e 10 com 30%, seguindo do experimento 1 com 20,91% e entre 10% e 20% o experimento 13. Os experimentos 12 e 7 variaram em 7% e os experimentos 4, 5, 6, 8 e 9 todos abaixo de 5%.

Tabela 10 - Matriz resposta esperada.

Experimentos	T (°C) x ₁	Massa (g) x ₂	Resposta			
			Biochar (%)	Carbono Fixo (%)	PCI (MJ/kg)	PCE
1	400	218,75	31,50	56,94	27,06	1,07
2	600	218,75	25,70	76,54	27,95	2,55
3	400	406,25	32,62	65,20	27,90	0,31
4	600	406,25	25,92	72,25	28,79	1,10
5	500	312,50	28,33	73,39	28,32	0,96
6	500	312,50	28,33	73,39	28,32	0,96
7	500	312,50	28,33	73,39	28,32	0,96
8	500	312,50	28,33	73,39	28,32	0,96
9	500	312,50	28,33	73,39	28,32	0,96
10	300	312,50	35,52	55,52	26,44	0,18
11	500	500,00	27,22	72,02	29,37	0,74
12	700	312,50	26,71	74,30	27,70	1,78
13	500	125,00	26,28	69,23	28,19	2,31

Fonte: Autoria própria.

4.12 RESPOSTA MÁXIMA

Derivando-se a Equação (1) e igualando a zero para x_1 e x_2 , resolve-se o sistema, encontrando valores de x_1 e x_2 ótimos. Estes usados na Equação (1) novamente, para encontrar o valor máximo das respostas, obtendo-se assim a Tabela 11.

Tabela 11 - Respostas máximas.

	x ₁ codificado	x ₁ numérico	x ₂ codificado	x ₂ numérico	Resposta
Biochar	1,114	627,80	-0,002	312,31	0,27
Carb. Fixo	1,112	642,16	-0,899	206,73	76,64
PCI	0,359	545,89	-0,902	206,35	28,21

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

A partir dessa pesquisa, foi possível cumprir os objetivos produzindo biochar por pirólise lenta de resíduos florestais e analisar as características físico-químicas deles. Os resultados mostram que essa biomassa possui potencial energético.

Foi aplicado DCCR para análise das respostas, e para testar diferentes combinações entre temperatura e massa, realizando 13 testes no total.

Foram analisadas cinco respostas sendo a concentração de biochar, carbono fixo presente no biochar, PCI, PCE e pH. Sendo relevantes para análise os quatro primeiros.

O maior rendimento de biochar e o menor valor de proporção de consumo energético foram encontrados nas condições de 20°C/min, 300°C, 3600s e 312,5 g, tendo como resultado 38,72% de rendimento e PCE de 0,24.

A maior presença de carbono fixo foi encontrada nas condições de 20°C/min, 500°C, 3600s e 312,5g, tendo como resultado 78,55% e o maior valor de poder calorífico inferior foi encontrado nas condições de 20°C/min, 500°C, 3600s e 500,0g, tendo como resultado 29,84MJ/kg Sendo essas duas condições são as mais promissoras para aplicação com combustível.

Os resultados de pH mostram que é possível controlar essa propriedade de acordo com a necessidade variando de 6 a 12, neles é observada tendência do biochar se tornam o mais básicas conforme aumenta a temperatura dos experimentos. A aplicação para essa propriedade específica é como aditivo agrícola para correção de acidez do solo.

Nos experimentos 1, 3, 6, 7, 8, 10 e 11 foi observado um aumento de 58,90%; 62,89%; 70,63%; 66,50%; 62,41%; 47,44% e 73,86% respectivamente no poder calorífico e como o PCE desses experimentos é menor que 1, mostra que esse processo é economicamente viável.

Para os propósitos desse estudo, que é avaliar o potencial energético, o experimento 11 mostrou-se como a resposta mais relevante, pois foi o que mostrou maior aumento de PCI e com um PCE menor que 1.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os experimentos dos pontos indicados (respostas máximas) pelos modelos matemáticos;
- Utilizar estudo comparativo com catalisadores;
- Avaliar PCE considerando o bio-óleo e o gás pirolítico.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do brasil:** outras fontes. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/biomassa.htm>. Acesso em: 4 maio. 2019.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p. 1002–1025, jan. 2014.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, dez. 1999.
- CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, abr. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114010910>. Acesso em: 4 maio. 2019.
- CIUTA, S. *et al.* Biomass energy behavior study during pyrolysis process by intraparticle gas sampling. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 316–322, 2014.
- DOOLEY, K. L. **Slow pyrolysis biochar from forestry residue and municipal and farm wastes:** characterization and their use in greenhouses as a soil amendment. set. 2015.
- FOELKEL, C. Utilização da biomassa do eucalipto para produção de calor, vapor e eletricidade. Disponível em: http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT45_Residuos_Florestais_Energeticos.pdf. Acesso em: 8 out. 2019.
- HEEDE, R.; ORESKES, N. Potential emissions of CO₂ and methane from proved reserves of fossil fuels: an alternative analysis. **Global Environmental Change**, v. 36, p. 12–20, jan. 2016.
- HODGSON, E. *et al.* Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 574–581, 2016.
- HSU, C. P.; HUANG, A. N.; KUO, H. P. Analysis of the rice husk pyrolysis products from a fluidized bed reactor. **Procedia Engineering**, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705815002635>. Acesso em: 7 maio. 2019.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBÁ Report 2017 [Relatório IBÁ 2017]**. Disponível em: <http://iba.org/pt/biblioteca-iba/publicacoes>. Acesso em: 6 maio. 2019.

JACOBSON, R. A. *et al.* Multi-spatial analysis of forest residue utilization for bioenergy. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10, n. 5, p. 560–575, set. 2016.

KARATEPE, N.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 213, n. C, p. 147–150, jan. 1993.

KOLA, A. K.; MEKALA, M.; GOLI, V. R. Experimental design data for the biosynthesis of citric acid using central composite design method. **Data in Brief**, v. 12, p. 234–241, 1 jun. 2017.

LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. **Fuel**, v. 158, p. 159–165, out. 2015.

LTDA., E. M. **Dicionário Michaelis On-line**. Disponível em: <http://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/>. Acesso em: 5 set. 2019.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 137–145, maio 2015.

OBENG, D. P.; MORRELL, S.; NAPIER-MUNN, T. J. Application of central composite rotatable design to modelling the effect of some operating variables on the performance of the three-product cyclone. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, n. 3, p. 181–192, 1 jun. 2005.

PATUZZI, F. *et al.* Intraparticle gas sampling during wood particle pyrolysis: methodology assessment by means of thermofluidynamic modeling. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 638–645, maio 2015.

ROCHA, E. P. A. *et al.* Kinetics of pyrolysis of some biomasses widely available in Brazil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 1445–1454, 14 dez. 2017.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, out. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115005316>. Acesso em: 6 maio. 2019.

SOLTANI, N. *et al.* Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, mar. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714015150>. Acesso em: 17 maio. 2019.

THORNLEY, P. *et al.* Maximizing the greenhouse gas reductions from biomass: the role of life cycle assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 35–43, out. 2015.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, mar. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115012010>. Acesso em: 6 maio. 2019.

VENKATESAN, L.; HARRIS, A.; GREYLING, M. Optimisation of air rate and froth depth in flotation using a CCRD factorial design - PGM case study. **Minerals Engineering**, v. 66, p. 221–229, nov. 2014.

VIEIRA, F. R. *et al.* Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 132, p. 105412, jan. 2020.

WANG, Y.; WANG, J. Multifaceted effects of HZSM-5 (Proton-exchanged Zeolite Socony Mobil-5) on catalytic cracking of pinewood pyrolysis vapor in a two-stage fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 700–710, ago. 2016.

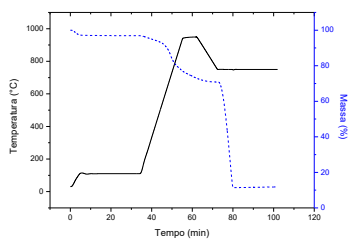
WILSON, F.; TREMAIN, P.; MOGHADERI, B. Characterization of biochars derived from pyrolysis of biomass and calcium oxide mixtures. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 4, p. 4167–4177, 19 abr. 2018.

YANG, Y. *et al.* Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact. **Applied Energy**, v. 191, p. 639–652, abr. 2017.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Slow pyrolysis of paulownia wood: effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 68–78, jul. 2015.

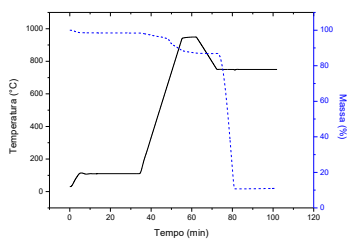
YUAN, T.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 333–341, jan. 2015.

APÊNDICE A – Curvas TG/DTG da análise imediata de biochar dos experimentos



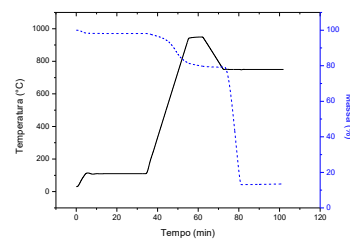
Experimento 1

Fonte: Autoria própria.



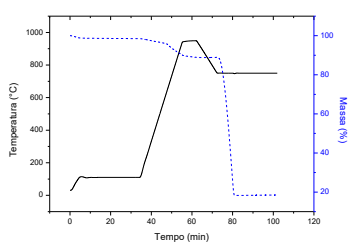
Experimento 2

Fonte: Autoria própria.



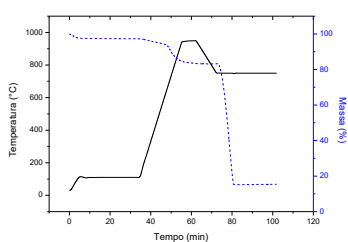
Experimento 3

Fonte: Autoria própria.



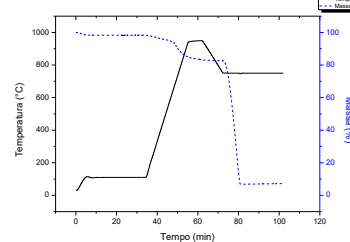
Experimento 4

Fonte: Autoria própria.



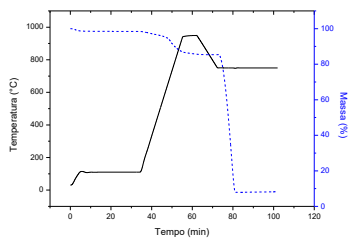
Experimento 5

Fonte: Autoria própria.



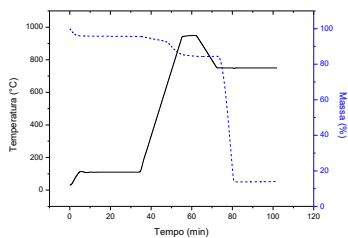
Experimento 6

Fonte: Autoria própria.



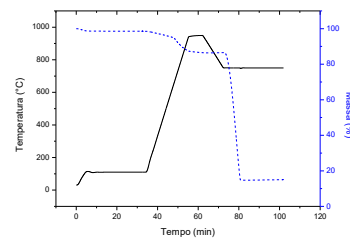
Experimento 7

Fonte: Autoria própria.



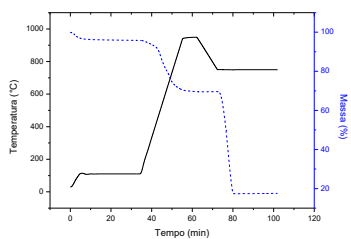
Experimento 8

Fonte: Autoria própria.



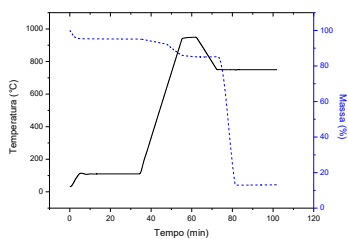
Experimento 9

Fonte: Autoria própria.



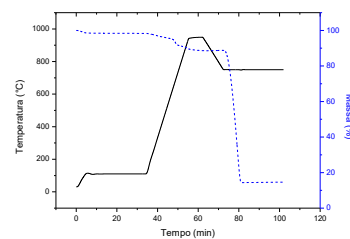
Experimento 10

Fonte: Autoria própria.



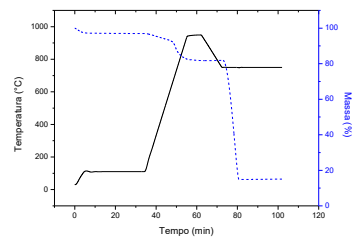
Experimento 11

Fonte: Autoria própria.



Experimento 12

Fonte: Autoria própria.



Experimento 13

Fonte: Autoria própria.