



PAULO RENATO SOUZA DE OLIVEIRA

**PIRÓLISE LENTA DE BRIQUETES DE RESÍDUO DE AÇAÍ
EM REATOR DE LEITO FIXO**

LAVRAS – MG

2021

PAULO RENATO SOUZA DE OLIVEIRA

**PIRÓLISE LENTA DE BRIQUETES DE RESÍDUO DE AÇAÍ EM REATOR DE
LEITO FIXO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho
Co-orientador

LAVRAS – MG

2021

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Oliveira, Paulo Renato Souza de.

Pirólise Lenta de Briquetes de Resíduo de Açai em Reator de
Leito Fixo / Paulo Renato Souza de Oliveira. - 2021.

92 p. : il.

Orientador(a): Tiago José Pires de Oliveira.

Coorientador(a): Paulo Fernando Trugilho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Energia de Biomassa. 2. Briquetes. 3. Pirólise Lenta. I.
Oliveira, Tiago José Pires de. II. Trugilho, Paulo Fernando. III.
Título.

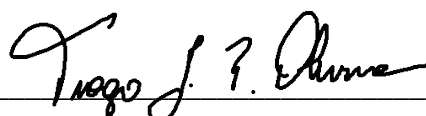
PAULO RENATO SOUZA DE OLIVEIRA

**PIRÓLISE LENTA DE BRIQUETES DE RESÍDUO DE AÇAÍ EM REATOR DE
LEITO FIXO**

SLOW PYROLYSIS OF AÇAÍ WASTES BRIQUETTES IN FIXED BED REACTOR

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 26 de março de 2021
Dr. Tiago José Pires de Oliveira, UFLA
Dr. Paulo Fernando Trugilho, UFLA
Dra. Lidja Dahiane Santos Borel, UFLA
Dra. Cássia Regina Cardoso, UFTM



Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho
Co-orientador

LAVRAS – MG

2021

*A minha família, amigos e todas as pessoas que contribuíram em qualquer grau para que esta
pesquisa fosse realizada da melhor forma possível*

Aos atuantes da práxis que buscam transformam o mundo.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelos ensinamentos necessários para chegar neste momento, pelo cuidado e proteção.

À minha família pela torcida e incentivo aos meus estudos e caminhada para me tornar um pesquisador, em especial aos meus pais Regina Souza e Jorge Oliveira. Agradeço aos meus irmãos Kerolem, Keven, Beatriz, Nayra, Leonardo e Maria Clara por acreditarem no meu sucesso e pela parceria. Aos meus avós José Pereira, Rosilda Souza e Maria de Nazaré Leão (Neca) pelo suporte e carinho.

Aos meus amigos antigos que torceram e que se fizeram presente nesta jornada da pós-graduação mesmo de longe. Aos amigos que criei durante o mestrado, que compartilharam comigo muitos momentos bons e ruins, e que tornaram essa caminhada a melhor possível.

Agradeço aos membros do Núcleo de Estudos em Madeira (NEMAD) pelo aprendizado e experiências compartilhadas.

Ao meu Comitê de Orientação pelos conhecimentos dados e confiança depositada, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Lavras e em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira pelo acolhimento e estrutura disponibilizada para o desenvolvimento desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Os filósofos têm apenas *interpretado* o mundo de maneiras diferentes; a questão, porém, é *transformá-lo*.” (Karl Marx, 1985)

RESUMO

A utilização de subprodutos de cadeias extrativistas ou silviculturais na Amazônia pode fortalecer o cenário energético e estar associada ao desenvolvimento sustentável. Esta pesquisa propôs alternativas para a destinação final dos caroços de açaí via o ajuste dos parâmetros técnicos de produção de briquetes e otimização das condições de pirólise no rendimento em bio-óleo. Foram confeccionados briquetes utilizando pressão de 15, 20 e 25 MPa e temperaturas de 120, 140 e 160 °C. Posteriormente, a pirólise lenta dos briquetes se deu em reator de leito fixo em 400, 450 e 500 °C e taxa de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹. Foram analisadas as propriedades físicas (densidade aparente, taxa de expansão e absorção de água), mecânicas (resistência à compressão diametral – RC) e a densidade energética. Para caracterização dos caroços *in natura* foram determinadas a composição química imediata e molecular; e o poder calorífico superior, inferior e útil. A composição química dos caroços *in natura* mostrou potencial de resistência térmica como biocombustível, na geração de energia por queima direta e na conversão por processos termoquímicos. A temperatura teve mais influência nas características avaliadas que à pressão. A RC foi maior para briquetes fabricados em 160 °C e 15 MPa, pois a lignina atua como aglutinante entre as partículas nesta temperatura, no entanto, com o incremento de pressão a resistência não é favorecida devido ao limite de resistência à compactação. Para taxa de absorção se verificou decréscimo com a maior pressão. A temperatura afetou estatisticamente apenas briquetes produzidos em 140 °C, porém a diferença entre as taxas observadas nas demais temperaturas foi ínfima. Para taxa de expansão se verificou valores melhores ou próximos àqueles encontrados em demais biocombustíveis adensados da literatura. Foi investigada a cinética da pirólise dos caroços de açaí, por meio de análise termogravimétrica (TGA). Empregou-se temperatura até 900 °C sob atmosfera de nitrogênio em diferentes TA: 5, 10 e 15 °C.min⁻¹. A energia de ativação (Ea) foi calculada segundo métodos isoconversionais diferenciais e integrais de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa. As médias obtidas foram de 169,91 e 155,82 kJ.mol⁻¹ respectivamente. Posteriormente, foi feita a pirólise lenta dos nas TA de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹, e T de 400, 450 e 500 °C. O tempo de residência foi de 60 min. Os resultados indicaram maior rendimento em bio-óleo (RB) com o incremento da taxa de aquecimento associadas à temperatura até 450 °C. Com o incremento de temperatura, observou-se melhora para RB, mas com associação à taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Posteriormente, se utilizou a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para otimização de RB. O ajuste da equação polinomial quadrática foi satisfatório, devido aos coeficientes de determinação e teste para falta de ajuste. Verificou-se que não há um único ponto de ótimo para as condições estudadas. Observou-se ponto de inflexão para otimização de RB. Conclui-se que a maximização do rendimento em bio-óleo ocorre em temperatura mais branda associada às taxas de aquecimento elevadas ou em temperaturas elevadas e taxas baixas.

Palavras-chave: Biomassa amazônica, *Euterpe oleracea* Mart., Pirólise, Bio-óleo.

ABSTRACT

The use of by-products from extractive or silvicultural chains in the Amazon can strengthen the energy scenario and be associated with sustainable development. This research proposed alternatives for the final destination of açai seeds via the adjustment of technical parameters of briquette production and optimization of pyrolysis conditions in the bio-oil yield. Briquettes were made using pressure of 15, 20 and 25 MPa and temperatures of 120, 140 and 160 °C. Subsequently, the slow pyrolysis of the briquettes took place in a fixed bed reactor at 400, 450 and 500 °C and heating rate of 5, 10 and 15 °C.min⁻¹. The physical properties (apparent density, volumetric expansion rate and water absorption), mechanical properties (diametrical compressive strength - CS) and energy density were analyzed. For characterization of the stones *in natura* the proximate analysis and chemical composition was determined; and the higher, lower and useful heating value. The chemical composition of the seeds *in natura* showed potential for thermal resistance as biofuel, in energy generation by direct burning and conversion by thermochemical processes. The temperature had more influence on the evaluated characteristics than the pressure. The CS was higher for briquettes manufactured at 160 °C and 15 MPa, because the lignin acts as a binder between the particles at this temperature, however, with the increase in pressure the resistance is not favored due to the limit of resistance to compaction. The absorption rate decreased with higher pressure. The temperature affected statistically only briquettes produced at 140 °C, but the difference between the rates observed in the other temperatures was minimal. The volumetric expansion rate showed values better or close to those found in other densified biofuels in the literature. The pyrolysis kinetics of the açai seeds was investigated using thermogravimetric analysis (TGA). Temperature up to 900 °C under nitrogen atmosphere was employed at different TA: 5, 10 and 15 °C.min⁻¹. The activation energy (E_a) was calculated according to differential isoconversional and Friedman and Flynn-Wall-Ozawa integral methods. The averages obtained were 169.91 and 155.82 kJ.mol⁻¹ respectively. Subsequently, slow pyrolysis of the at TA of 5, 10, and 15 °C.min⁻¹, and T of 400, 450, and 500 °C was performed. The residence time was 60 min. The results indicated higher bio-oil yield (BY) with the increase of the heating rate associated with the temperature up to 450 °C. With the increase in temperature, an improvement in RB was observed, but with association with the heating rate of 5 °C.min⁻¹. Subsequently, Response Surface Methodology (RSM) was used for BY optimization. The fit of the quadratic polynomial equation was satisfactory, due to the coefficients of determination and test for lack of fit. It was found that there is no single optimum point for the conditions studied. An inflection point was observed for BY optimization. It is concluded that maximization of bio-oil yield occurs at milder temperature associated with high heating rates or at high temperature and low rates.

Keywords: Amazon biomass, *Euterpe oleracea* Mart., Pyrolysis, Bio-oil.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	5
1. Introdução Geral	6
2. Objetivos	7
2.1. Geral	7
2.2. Específicos	8
3. Referencial Teórico	8
3.1. Aspectos gerais da biomassa como fonte energética	8
3.1.1. Celulose.....	10
3.1.2. Hemiceluloses.....	12
3.1.3. Lignina	13
4. A palmeira de açaí	14
5. Densificação da biomassa: briquetagem	17
6. Pirólise	21
6.1. Produtos da pirólise	22
6.1.1. <i>Biochar</i>	23
6.1.2. Bio-óleo.....	24
7. Considerações finais	24
REFERÊNCIAS	26
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	32
ARTIGO 1: Briquetes de caroços de açaí: caracterização da biomassa e influência dos parâmetros de produção temperatura e pressão na qualidade físico-mecânica e energética	33
RESUMO	33
Introdução	34
2. Material e métodos	36
2.1 Preparo e caracterização da biomassa in natura	36
2.2 Produção e caracterização dos briquetes	37
2.3 Delineamento experimental e Análise estatística	38

3	Resultados e Discussão	39
3.1	Caracterização da biomassa residual de açaí	39
3.2	Resistência mecânica à compressão diametral dos briquetes	41
4.	Conclusão	50
	REFERÊNCIAS	52
	ARTIGO 2: Pirólise de Briquetes de Caroços de Açaí: Investigação dos Parâmetros Cinéticos e Análise do Rendimento em Bio-Óleo por meio da Metodologia de Superfície de Resposta	57
	RESUMO	57
1.	Introdução	58
2.	Material e métodos	60
2.1.	Preparo e caracterização da biomassa <i>in natura</i>	60
2.2.	Análise Termogravimétrica	60
2.2.1.	Modelo de Friedman	61
2.2.2.	Modelo de Flynn-Wall-Ozawa	61
2.3.	Produção de briquetes	62
2.4.	Processo de pirólise lenta	62
2.5.	Análise estatística para Metodologia de Superfície de Resposta	64
3.	Resultados e Discussão	65
3.1.	Caracterização da biomassa <i>in natura</i>	65
3.2.	Análise termogravimétrica	65
3.3.	Energia de ativação (E_a): modelos de reação global	69
3.4.	Rendimento dos produtos da pirólise	72
3.5.	Análise da Superfície de Resposta para RB	74
4.	Conclusão	79
	REFERÊNCIAS	81

PRIMEIRA PARTE

1. Introdução Geral

A floresta amazônica é um dos maiores reservatórios de biomassa do mundo, mas desconsiderando o emprego de madeira para cocção de alimentos, seu uso como combustível é incipiente (TEIXEIRA *et al.*, 2013). No viés da sustentabilidade, a retirada de biomassa nativa exclusivamente para utilização energética soa inconcebível, porém o uso de subprodutos advindos das cadeias extrativistas ou silviculturais mostra-se como alternativa adequada para o fortalecimento do cenário energético.

Existem produtos amazônicos com espaço sólido no mercado local, nacional e até internacional. Destaca-se os frutos do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), muito apreciado pelos nativos e regionalmente consumido em forma de suco após processamento mecânico simples.

A popularização do açaí como "superalimento" o transformou em uma *commodity* global de alta demanda, passando a ser vendido como produtos farmacêuticos e alimentícios de maior valor agregado (BRONDÍZIO, 2004).

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, o relatório Municipal de Produção Agrícola (PAM), de 2016 a 2017, a colheita agrícola nacional de açaí aumentou 22 % a partir de valores acima de 1 milhão de toneladas e gerou US\$ 1,67 bilhão em receita (IBGE, 2017). O mesmo relatório mostrou nos anos de 2018 e 2019 produção em toneladas de frutos próximos de 1,3 e 1,4 milhões (IBGE, 2020).

O aumento da produção está ligado intrinsecamente à geração de resíduos, pois se utiliza dos frutos apenas o epicarpo. Então, o que resta é o caroço, que corresponde a 81 % do volume total do fruto processado (BUFALINO *et al.*, 2018). É criado um passivo ambiental não apenas para as agroindústrias, mas um resíduo urbano, já que existem inúmeras pequenas beneficiadoras que fazem uso do fruto nas cidades da região norte.

O emprego energético dessa biomassa na queima direta é uma solução de baixo custo. No entanto, salienta-se que essa prática não atenderia aos parâmetros ambientais almejados, pois está ligada a baixa eficiência térmica e a poluição generalizada do ar com a emissões de particulados nos gases de combustão (GROVER; MISHRA, 1996).

Portanto, busca-se estratégias para se converter a biomassa em combustíveis secundários que possuam melhores características em comparação com o material *in natura* (MUAZU; STEGEMANN, 2015).

Sabe-se que a natureza da biomassa residual está associada a problemas de transporte, armazenamento e manuseio. Desse modo, o uso de novos biocombustíveis aumentaria as fontes

alternativas de energia, pois favoreceria o suprimento de recursos energéticos ao mesmo tempo que minimizaria os impactos ambientais e otimizaria o gerenciamento dos resíduos (BONASSA *et al.*, 2018).

A densificação é uma importante via de transformação da biomassa *in natura*, pois gera biocombustível sólido de fácil transporte, armazenamento e de maior energia por unidade de volume em relação à biomassa de origem, além de ter como característica a queima mais uniforme e de menor emissão de partículas em equipamentos industriais, como caldeiras, fornos e gaseificadores (SMITH *et al.*, 1977, GROVER; MISHRA, 1996). Para os caroços de açaí, existe descrito na literatura o seu potencial no uso como biocombustível sólido (VIRMOND *et al.*, 2012), porém não se estudou a qualidade dos biocombustíveis gerados, tão como a influência dos parâmetros de produção.

Muitos estudos de conversão da biomassa foram aprimorados nos últimos anos, incluindo processos termoquímicos como, combustão, pirólise e gaseificação. Porém, destaca-se a pirólise como tecnologia consolidada e que, recentemente, demonstra-se como promissora no processamento de material orgânico para conversão da biomassa em biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos (CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014). Verifica-se que a biomassa residual de açaí foi previamente avaliada quanto ao seu potencial para conversão termoquímica (SANTOS *et al.*, 2020) e no uso para geração da fração sólida apta para ativação como biossorvente (PESSÔA *et al.*, 2019) ou condicionante de solo (SATO *et al.*, 2020). Porém não há pesquisas voltadas para o uso da pirólise de caroços de açaí com objetivo de otimizar a fração energética, sobretudo a do bio-óleo.

Nesse contexto, o uso energético da biomassa residual de açaí seria capaz de minimizar os passivos ambientais causados pelo descarte inadequado dos caroços e com isso potencializar o caráter sustentável de sua cadeia produtiva. quanto a qualidade de biocombustíveis adensados advindos da biomassa residual de açaí, tão como o emprego da pirólise para obtenção específica das frações energéticas.

2. Objetivos

2.1. Geral

Contribuir com a destinação final da biomassa residual de açaí por meio da produção de briquetes e dos produtos de sua pirólise.

2.2. Específicos

- Compreender a influência dos parâmetros técnicos de temperatura e pressão de trabalho para produção de briquetes de qualidade física, mecânica e térmica;
- Avaliar o potencial da pirólise lenta, em reator de leito fixo, sob diferentes condições de temperatura e taxa de aquecimento;
- Determinar o rendimento em bio-óleo da pirólise de briquetes de açaí e sua otimização via análise de superfície de resposta.

3. Referencial Teórico

3.1. Aspectos gerais da biomassa como fonte energética

A biomassa trata-se da fonte armazenada de energia solar coletada pelas plantas durante o processo de fotossíntese, pela qual o dióxido de carbono é capturado e convertido em componentes estruturais (celulose, hemiceluloses e lignina) e demais materiais vegetais. Posteriormente, essa energia é repassada para seres heterotróficos via dieta específica dentro de suas cadeias alimentares. Desse modo, as fontes de biomassa, a partir do viés energético, podem englobar: florestas de ciclo curto e culturas energéticas, resíduos florestais e agropecuários; além da matéria orgânica contida nos resíduos industriais, domésticos, comerciais e rurais.

A partir dessas fontes, é possível realizar a combustão direta para geração de calor, que é explorada imediatamente para aquecimento, cocção de alimentos ou geração de energia. Também existe a possibilidade de se produzir biocombustíveis e hidrocarbonetos de alto valor (DHYANI; BHASKAR, 2018). Encontram-se esses recursos energéticos na forma sólida, líquida ou gasosa.

Essa produção de insumos energéticos e químicos de alto valor agregado a partir de biomassa é tradicionalmente alcançada por meio de duas plataformas de conversão: rota bioquímica e termoquímica. O processo bioquímico converte a biomassa em açúcares redutores por meio de pré-tratamentos e hidrólise enzimática, seguida de fermentação microbiana para obtenção de biocombustíveis. Para o processo termoquímico, utiliza-se a gaseificação ou pirólise para a obtenção de produtos intermediários, como gás de síntese ou bio-óleo, que são posteriormente aprimorados para biocombustíveis (SHEN, YANWEN *et al.*, 2015). A fração sólida gerada na rota termoquímica pode ser utilizada também como insumo energético (em geral, como carvão de materiais lenhosos), porém sua aplicação em solos tem sido amplamente discutida como ferramenta simples de sequestro carbono e aprimoramento das propriedades químicas e físicas do solo (BIS *et al.*, 2018).

Sendo um recurso renovável tão disponível, a biomassa lignocelulósica é considerada como integrante-chave nas soluções acerca da substituição de derivados de petróleo para diversas aplicações (BRIDGWATER, 2003). As principais vantagens do uso da biomassa como fonte de energia envolvem: inovações tecnológicas que prometem custo reduzido e alta eficiência de conversão (FENG; LIN, 2017); contribuição com a diversidade de combustíveis disponíveis no mercado, criação de empregos locais e menor emissão de gases poluentes do que fontes fósseis (BROWN *et al.*, 2019), além de gerar biocombustíveis de carbono neutro (NANDA *et al.*, 2014).

A biomassa lignocelulósica é alvo de grande interesse em estudos. Os processos termoquímicos possuem destaque devido a integração de geração de energia e produção de diferentes frações de combustíveis, que também podem ser empregadas em biorrefinarias. Citam-se os trabalhos de: López-González *et al.* (2014), que atuaram com a prospecção de modelos de predição das taxas de gaseificação gerados a partir de três diferentes biomassas pirolisadas, verificando a potencialidade dos processos termoquímicos de pirólise e gaseificação; e de Alvarez *et al.* (2019), que estudaram o efeito da co-pirólise de resíduos madeireiro nas propriedades do bio-óleo, afim de melhorar suas propriedades e estabelecer sua integração em refinarias de petróleo.

De modo geral, os materiais lignocelulósicos têm em sua estrutura constituída majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, com menores quantidades de cinzas (componentes minerais) e outros compostos. Na parede celular, os biopolímeros se arranjam em harmonia mecânica, química e biológica, que confere resistência, suporte estrutural e proteção aos tecidos vegetais.

A utilização dessa biomassa está condicionada a origem e formação do vegetal, que podem causar aumento ou diminuição desses diferentes componentes. Estudos clássicos mostram que para degradação termoquímica atuante na geração de energia, a biomassa lenhosa ou agrícola apresenta um perfil dividido em quatro estágios simultâneos e que se sobrepõem em locais diferentes da biomassa: perda da umidade, decomposição de hemiceluloses, seguida da decomposição da celulose e por fim da lignina (RAO; SHARMA, 1998; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996).

Yang *et al.* (2007) estudaram as características de pirólise da hemicelulose, celulose e lignina obtidos de forma comercial. Foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TGA-DSC) com leito acoplado, respectivamente, por

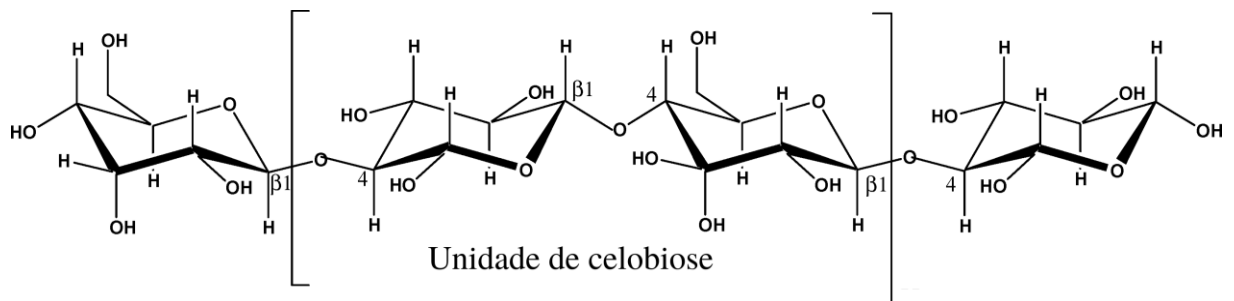
espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Micro-GC para monitoramento dos gases. Verificou-se que a degradação da hemicelulose ocorreu entre 220-315 °C. Para celulose a pirólise ocorreu principalmente entre 315 e 400 °C, enquanto a da lignina cobriu toda uma faixa de temperatura do estudo (150 a 900 °C). Em baixas temperaturas (<500 °C), a pirólise da hemicelulose e lignina envolveram reações exotérmicas, enquanto as da celulose eram endotérmicas. No entanto, em altas temperaturas (> 500 °C), a situação mostrou-se inversa. Dessa forma, sugere-se que o comportamento térmico de qualquer biomassa lignocelulósica pode ser considerado como a superposição dos comportamentos dos três componentes principais.

A seguir, será feito um breve resumo dos principais biopolímeros e macromolécula presentes na biomassa lignocelulósica.

3.1.1. Celulose

Trata-se do polímero orgânico mais abundante e está presente na parede celular das células vegetais. Possui repetição de unidades de D-glicose, um anel de seis carbonos, também conhecido como piranose (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988). Os anéis de piranose estão ligados entre si por ligações acetais entre o primeiro carbono de um anel de piranose e o quarto carbono do anel subsequente. Como uma molécula de água é perdida nessa ligação, a celulose também pode ser definida como um polissacarídeo da anidroglucopiranosose (FOEKEL, 1977), que são polimerizadas em grandes cadeias de celulose e podem conter de 5 até 10 mil unidades de glicose (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). O dissacarídeo repetitivo da celulose é denominado de celobiose. O esquema ilustrativo da estrutura é exibido na Figura 1, a seguir.

Figura 1 – Estrutura química da celulose.



Fonte: Mohan Pittman e Steele (2006).

Os três grupos de hidroxila em cada anel de piranose podem interagir entre si, formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que conferem à celulose uma estrutura cristalina e suas propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química. No entanto, a

celulose também possui arranjos não cristalinos, encontrados em regiões que o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias possui baixo nível de organização (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

Muitas propriedades da celulose dependem do seu grau de polimerização, isto é, do número de unidades de glicose que compõem a molécula do polímero. Tal característica confere a celulose sua insolubilidade em água, que na condição de umidade apenas tem seu volume acrescido de moléculas de água entre o arranjo das ligações. Dessa maneira, os materiais lignocelulósicos (majoritariamente compostos por celulose) possuem a higroscopicidade como uma característica marcante.

Para sua utilização na indústria de polpa celulósica e papel, sua solubilidade é alcançada em meios ácidos ou básicos fortes sob condição de baixa temperatura, pois as ligações glicosídicas se clivam.

No âmbito térmico desse polímero, Gao *et al.* (2019) investigaram a diferença do comportamento da pirólise entre celulose, celobiose e glicose. Foi possível verificar por meio de análise termogravimétrica que a estabilidade térmica segue a ordem: celulose > celobiose > glicose. Fez-se a análise cinética e se observou que a glicose possui menor energia de ativação global na pirólise. Os resultados da distribuição dos produtos por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier mostraram que a pirólise da celulose produz mais gases não condensáveis e menos bio-óleo do que a celobiose e a glicose.

Os mesmos autores estudaram por meio de GC-MS os bio-óleos formados e verificaram que bio-óleo de glicose contém mais 1,6-anidro- β -d-glucofuranose que a celulose e a celobiose, enquanto o bio-óleo de celobiose detém o maior teor de compostos de furanos (furfural e 5 - hidroximetilfurfural), ao passo que o bio-óleo de celulose é rico em levoglucosenona, cetonas cíclicas e compostos de baixo peso molecular (ácido acético, hidroxiacetaldeído, hidroxiacetona).

Ao combinar os resultados experimentais com cálculos teóricos, Yang *et al.* (2020) deduziram um esquema de reação plausível para a pirólise da celulose. De maneira geral, o esquema proposto trata que as ligações de hidrogênio são clivadas e reorganizadas durante o estágio inicial de decomposição e, à medida que a temperatura aumenta, as reações de polimerização por abertura de anel, despolimerização e desidratação se tornam ativas e competem entre si. Os autores salientam que o modelo proposto pode ser usado para avaliar a

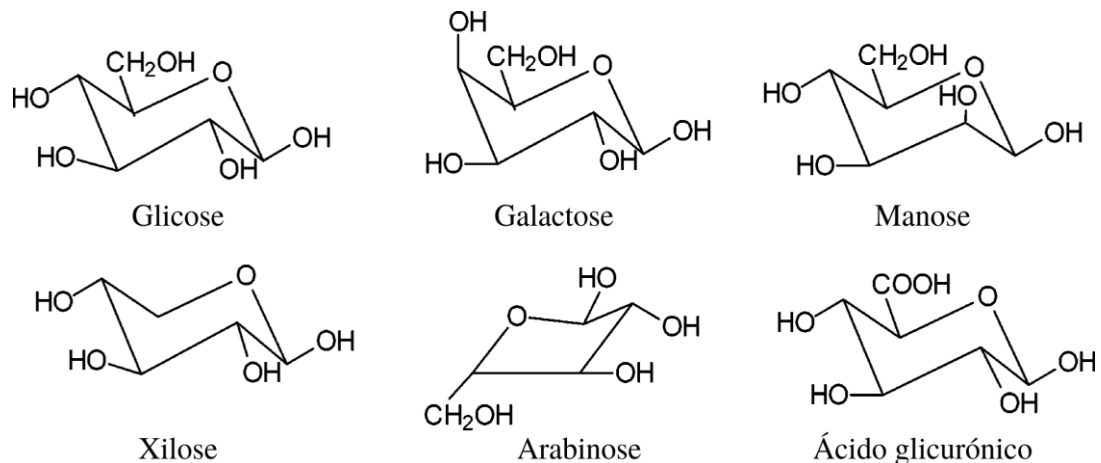
viabilidade e o dimensionamento de aplicações de conversão de biomassa industrial e, assim, contribuir para a utilização da energia de biomassa.

3.1.2. Hemiceluloses

Constituem um grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados de pentoses (xilose, arabinose) e hexoses (manose, glicose, galactose). Scheller e Ulvskov (2010) indicam que para ser incluído no grupo das hemiceluloses, um polissacarídeo deve possuir cadeia principal com unidades monossacarídicas unidas por ligações β (1 \rightarrow 4) na configuração equatorial, o que lhe confere caráter inteiramente amorfo.

Diferentemente da celulose, a composição da hemicelulose varia dependendo do tecido celular e das espécies vegetais e difere no tipo de ligações glicosídicas, na composição da cadeia lateral e no grau de polimerização (EBRINGEROVA; HROMADKOVA; HEINZE, 2005). O mesmo autor indicou que a classificação das hemiceluloses em plantas terrestres pode ser dada em três grandes grupos: (1) xiloglucanos (cadeia principal de resíduos de glicose com ramificações de xilose e galactose), (2) xilanos (cadeia principal de xilose com ramificações de arabinose e ácido glucurônico) e (3) mananos (cadeia principal de manose com ramificações de galactose). As estruturas monoméricas comumente encontradas nas hemiceluloses são destacadas a seguir na Figura 2.

Figura 2 – Principais componentes das hemiceluloses.



Fonte: Mohan Pittman e Steele (2006).

Os principais componentes das hemiceluloses podem ser observados na Figura 2. Chundawat *et al.* (2011) destacou que as hemiceluloses mais abundantes encontradas em

plantas monocotiledôneas e dicotiledôneas são glucuronoarabinoxilanos e galactoglucomanos, respectivamente.

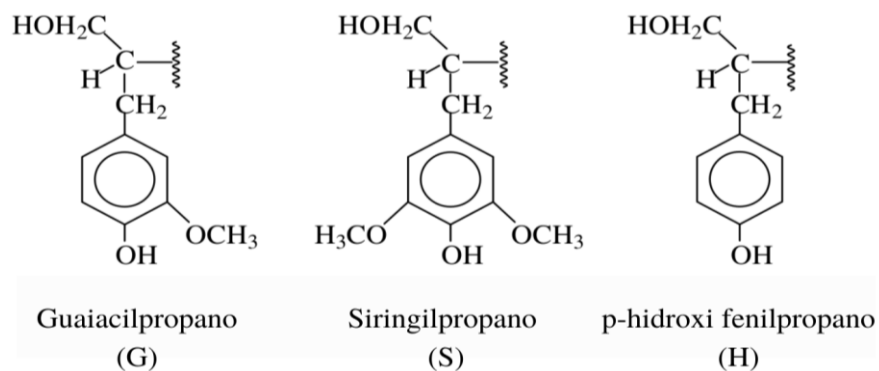
3.1.3. Lignina

Trata-se de uma macromolécula altamente hidrofóbica, de natureza aromática, constituída por um sistema heterogêneo, ramificado e amorfo, sem padrão repetitivo de unidades constituintes. Seu papel biológico inclui proteção contra patógenos, regulação da hidrofobicidade de canais condutores de água e manutenção da integridade estrutural da célula vegetal madura (SARKANEN; LUDWIG, 1972; SJÖSTRÖM, 1993).

Através da via dos fenilpropanóides, três diferentes monolignóis (unidades monoméricas precursoras) – os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico – são sintetizados a partir do aminoácido L-fenilalanina e posteriormente incorporados a lignina por meio de diferentes tipos de ligações químicas, como do tipo éter (C-O-C), que são ligações mais fracas, e carbono-carbono (C-C), mais fortes (ROWELL et al., 2005).

A partir dos monolignóis incorporados a macromolécula é possível observar três principais subunidades: guacilpropano (G), siringilpropano (S) e p-hidroxi fenilpropano (H) (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988). Estas três unidades monoméricas gerais de propano exibem as estruturas conforme observado na Figura 3. O teor relativo dessas subunidades se modifica entre espécies e tecidos vegetais, de modo que as diferentes ligninas possuem propriedades diferentes.

Figura 3 – Estrutura das subunidades precursoras da lignina: guacilpropano (G), siringilpropano (S) e p-hidroxi fenilpropano (H).



Fonte: Adaptado de Tejado *et al.* (2007).

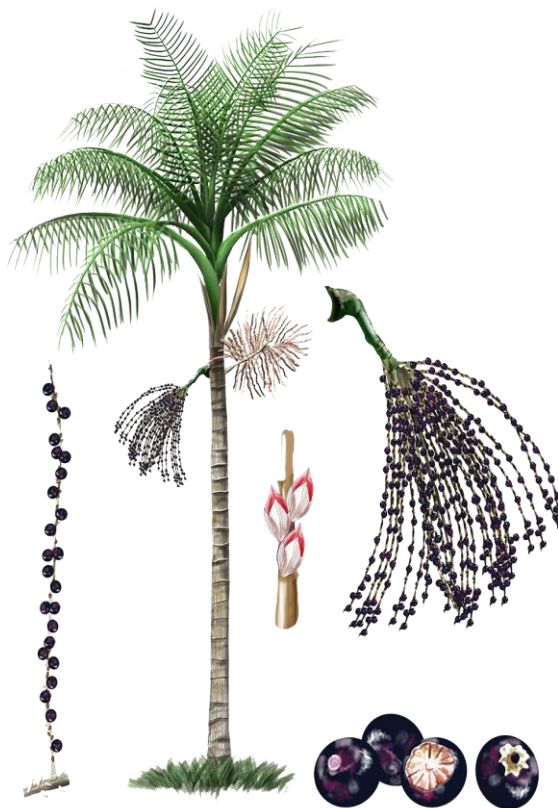
Devido à ausência de unidades de repetição regulares e ordenadas, a lignina entrelaça-se química e fisicamente com hemiceluloses e celulose na parede celular da planta pelo complexo lignina-carboidrato (LCC) e ligações de hidrogênio (SAHA *et al.*, 2018), conferindo a parede celular o seu caráter recalcitrante (PU *et al.*, 2013).

A lignina é o componente estrutural mais subestimado das biomassas vegetais, devido ao seu alto valor calorífico é comumente empregado para fins energéticos na indústria de papel e celulose (que a obtém como resíduos) por queima direta. No entanto, a geração de compostos químicos de alto valor e combustíveis alternativos a partir da lignina registrou crescimento rápido nos últimos anos (RAJESH BANU *et al.*, 2019).

4. A palmeira de açaí

O açaizeiro é uma palmeira (Figura 4) de ocorrência natural no estuário amazônico, de área estimada maior que um milhão de hectares (NOGUEIRA; HOMMA, 2014). Essa região se estende por matas de várzea e de igapó do baixo Amazonas, Tocantins e Maranhão, prolongando-se pelo Amapá, Guianas e Venezuela.

Figura 4 – Características morfológicas gerais da palmeira de *Euterpe oleracea* Mart.



Fonte: Valderrama (2016)

Trata-se de uma espécie de estipe delgado, sem espinho, que atinge em média 15 a 20 m de altura e 12 a 18 cm de diâmetro (CALZAVARA, 1987). A principal diferença com outras espécies é a abundância de perfilhos, que são regenerações ligadas a um estipe-mãe. Esse conjunto de palmeiras que habitam uma área diminuta, é denominado de touceiras. Devido a essa e outras características, o açazeiro é espécie hiperabundante, ou seja, possui grande representatividade dentro de uma comunidade vegetal, chegando a 397 indivíduos por hectare (TER STEEGE *et al.*, 2013).

Essa palmeira possui grande importância para as comunidades tradicionais que fazem a extração de seus frutos e do palmito (retirado próximo ao meristema apical). Ambos os produtos são fonte de renda e alimentação.

O fruto muda de cor verde para roxa escura ao atingir a maturidade. É descrito como do tipo glabro, globoso e de superfície lisa. Possui única semente coberta por uma pequena polpa comestível que representa entre 13 e 15 % do volume total do fruto (SCHAUSS *et al.*, 2006). Este apresenta de 2,6 a 3,0 gramas de massa e possui pericarpo bastante fino, de 1 mm de espessura (PAULA, 1975). O diâmetro total varia de 1 a 2 cm, que contém um núcleo grande que ocupa quase todo o seu volume (PESSOA; SILVA, 2007).

A partir dos frutos é produzido o vinho, polpa ou simplesmente açai, como é conhecido na região. Seu uso é limitado à condição fresca nos locais próximos de sua produção ou extração. Desse modo, tanto para consumo regional como para obtenção de demais produtos para venda externa (internacional e demais regiões brasileiras) é necessário realizar um processamento mecânico. A agroindústria passa a lidar, então, com o subproduto dessa cadeia produtiva.

De acordo com o IBGE (2019), no que se refere a dados da Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura, o montante advindo apenas da extração (coleta) de frutos do açai em área nativa aumentou 100 mil toneladas entre os anos de 2008 e 2018. A produção de 121 mil toneladas de fruto passou a somar cerca de 221 mil toneladas. Para dados do relatório de Produção Agrícola Municipal, que traz a quantidade cultivada em todo o Brasil, verifica-se aumento de aproximadamente 1 milhão de toneladas, em 2015, para 1 milhão e 500 mil toneladas de frutos em 2018 (IBGE, 2019). Nesse cenário, o estado do Pará encontra-se como maior produtor, somando mais de 1 milhão e 400 mil.

É válido destacar que nas áreas urbanas e rurais da Amazônia, pequenas e micro empresas utilizam máquinas de despolpagem para separar a polpa dos resíduos e comercializar o açaí. Tais resíduos são denominados de caroços e se acumulam em grandes depósitos ou próximo dos estabelecimentos comerciais, se tornando um passivo ambiental (BUFALINO *et al.*, 2018). Portanto, a qualidade de vida das populações locais poderia ser melhorada pelo consumo ou venda dessa biomassa residual.

O uso da biomassa residual de açaí para produção de bioetanol (ou etanol de segunda geração) é passível de ser aplicada, devido ao teor de carboidratos acima de 60 % (OLIVEIRA; KOMESU; FILHO, 2014). No estudo anteriormente citado, foi observado que o tratamento hidrotérmico pode remover significativamente hemiceluloses do material (80%) e melhorar o rendimento de monossacarídeos liberados pela hidrólise enzimática, que são aptos de destilação para obtenção de bioetanol. Porém, há empecilhos que inviabilizam o emprego da biomassa lignocelulósica, de maneira geral, nessa via de aquisição de biocombustíveis líquidos. Busca-se, sobretudo, métodos ecologicamente amigáveis, que não necessitem de altas temperatura, pressão e solventes orgânicos. A viabilidade econômica da produção em escala aceitável também é muito questionada (SLUPSKA; BUSHONG, 2019).

Segundo Itai *et al.* (2014), há potencial de geração de energia com a biomassa residual de açaí por meio de gaseificadores, sobretudo se seu teor de água for controlado.

De acordo com Pessôa *et al.* (2019), a renda mensal gerada com essa atividade pode atingir R\$ 1 800,00 por trabalhador em comunidades locais do estado do Pará. Os mesmos autores estudaram ainda o uso do *biochar* de caroços de açaí como precursor de carvão ativado com NaOH. Foi verificado que esse produto, devido à grande quantidade de resíduos na região norte do Brasil, juntamente com seus baixos custos de processamento, alta capacidade de adsorção e reciclabilidade, se trata de uma alternativa ecologicamente correta para o tratamento de águas residuais têxteis por adsorção.

Verifica-se também que os caroços de açaí podem ser pirolisados com objetivo de se gerar *biochar* com características de promoção alinhadas a fertilidade do solo e capacidade de retenção de água (SATO *et al.*, 2019). No entanto, é incipiente a prospecção técnica das condições de pirólise como via de aquisição de energia e demais produtos energéticos e de potencial para químicos de maior valor agregado.

Por fim, salienta-se que a natureza residual do caroço de açaí implica em questões que dificultam seu armazenamento, manuseio e transporte. A densidade à granel, por exemplo, é

uma característica que indica a quantidade de massa que o material ocupa por unidade volume conhecido. Valores altos são requeridos. Para os caroços de açaí com umidade próxima de 13 % foi encontrado valor de apenas 452,65 kg.m⁻³ (SARAIVA, 2018). Dessa maneira, processos de compactação da biomassa poderiam favorecer a aptidão comercial dos caroços de açaí a longas distâncias e melhorar suas características de armazenamento.

5. Densificação da biomassa: briquetagem

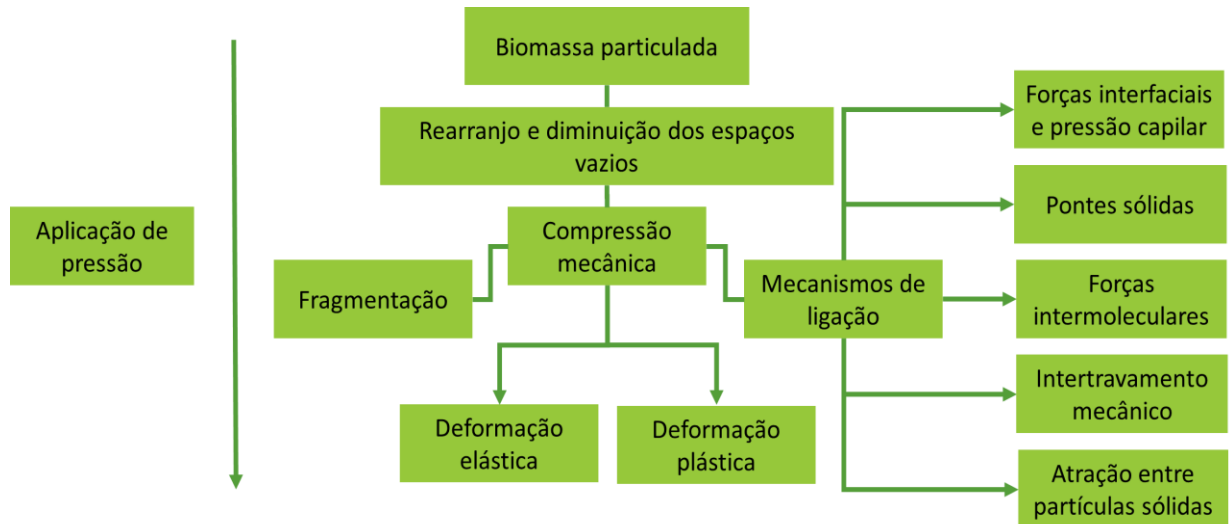
O processo de compactação da biomassa em um produto com maior densidade aparente que a matéria-prima que o originou é conhecido como densificação. As técnicas de densificação podem ser classificadas em duas grandes categorias com base nas condições operacionais: a primeira envolve a densificação sob alta temperatura e pressão; ao passo que a segunda trata da compactação à frio e à baixa pressão. Com base no modo de operação, os processos também se enquadram em duas categorias: em lote ou contínua. Diferentes combinações de condições e modos de operação são possíveis na prática (BHATTACHARYA; SETT; SHRESTHA, 1989). O mais usual é processo contínuo à quente e sob alta pressão.

O processo de densificação requer que a matéria-prima apresente certos requisitos. Dependendo das condições iniciais, pode ser necessário triturá-la para diminuir o tamanho das partículas ou secá-la para reduzir o teor de água, ou ambas condições.

Dois alternativas de biocombustíveis sólidos compactados são possíveis de serem obtidas, na forma de briquetes ou *pellets*, ambas possuem alta concentração volumétrica de energia, baixa umidade e homogeneidade em relação a matéria-prima de origem (GENDEK *et al.*, 2018). As dimensões dos *pellets* variam entre 6 e 16 mm, enquanto os briquetes possuem diâmetros a partir de 50 mm, contudo esses valores podem variar devido a demanda de mercado ou em detrimento de especificações internacionais. A peletização é um processo de extrusão mais exigente que a briquetagem, devido ao tipo de prensa e seletividade das condições da biomassa (DIAS *et al.*, 2012).

Sob condições de alta pressão, as partículas fluem para superfície ou projeções aderentes de outra partícula, atuando nos limites de deformação elástica e plástica. Gera-se também fenômenos de ligação. A Figura 5 ilustra os mecanismos de deformação de partículas finas sob compressão.

Figura 5 – Mecanismos de deformação de partículas finas sob compressão.



Fonte: Adaptado de Tumurulu et al. (2010).

Para Kaliyan e Morey (2009) é possível sumarizar cinco mecanismos de ligação distintos que atuam na ligação das partículas, sendo estes: pontes sólidas, forças mecânicas de intertravamento, forças de atração entre partículas sólidas, forças de adesão e coesão e, finalmente, forças interfaciais e pressão capilar.

Tumurulu *et al.* (2010) detalha o mecanismo de ligação das pontes sólidas. Em geral, são formadas após a secagem ou resfriamento dos produtos densificados. Essas ligações são obtidas por reações químicas e de sinterização, de endurecimento do ligante, de solidificação das substâncias derretidas ou por cristalização dos materiais dissolvidos. A pressão aplicada durante a densificação reduz o ponto de fusão das partículas e faz com que elas se movam uma em direção à outra, aumentando a área de contato e alterando o ponto de fusão para um novo nível de equilíbrio.

As forças mecânicas de intertravamento ocorrem durante o processo de compressão. As fibras, partículas de formato plano e partículas volumosas podem se entrelaçar ou dobrar umas sobre as outras, resultando nesse tipo de ligações entrelaçadas. Em linhas gerais, quanto menor a partícula, menor a porosidade do produto final e, portanto, maior sua densidade. De acordo com Brand *et al.*, (2017), ao estudar as condições de densificação da palha e casca de arroz, indicou que a condição ideal seria a participação de partículas com dimensões heterogêneas, pois isso confere melhor acondicionamento e contribui para alta resistência mecânica dos briquetes.

Ligantes altamente viscosos aderem às superfícies das partículas para gerar ligações fortes muito semelhantes às das pontes sólidas, ditas forças de atração entre partículas sólidas. Caso se obtenha camadas finas de adsorção (3 nm de espessura), estas se tornam imóveis e tendem a formar fortes ligações entre partículas adjacentes, suavizando a rugosidade da superfície e diminuindo a distância entre partículas, o que permite a atuação de forças atrativas intermoleculares (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009). Citam-se como possíveis de serem realizadas: as forças de valência, pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals, forças eletrostáticas e magnéticas. Salienta-se que o grau de aproximação entre elas deve ser atingido.

Para forças interfaciais e pressões capilares, que atuam durante a densificação, deve-se ter baixa presença de água líquida (FAYED; OTTEN, 1997). Primeiro, forma-se um aglomerado por meio de pontes entre o líquido e as partículas, dado como estado pendular. Com o incremento de líquido as pontes entre os poros (espaços vazios) são preenchidas e o estado passa a ser denominado de funicular. Posteriormente, a superfície do aglomerado pode ser preenchida e passar a apresentar um menisco côncavo, e a partir de então as partículas primárias se mantêm unidas por tensão superficial. Nesse caso, passa-se para o estado de capilaridade.

A eficácia dos mecanismos de ligação criadas durante o processo de densificação é medida em termos de resistência e durabilidade. Os procedimentos usados para medir são a resistência à compressão, resistência à abrasão e resistência à água.

A carga máxima de esmagamento que o briquete pode suportar antes de rachar ou quebrar é dada pela resistência à compressão, resistência ao esmagamento ou dureza. São realizados testes de compressão diametral para obtenção desse dado. Um único briquete é colocado entre duas placas planas e paralelas, com áreas faciais maiores. Então, realiza-se a aplicação de uma carga crescente, sob taxa constante, até a amostra do teste falhar. Se obtém uma curva de tensão-deformação até o momento da ruptura (BRAND *et al.*, 2017).

Para a resistência à abrasão, ou friabilidade, se simula o manuseio mecânico ou pneumático do produto final. Esses testes podem ajudar a controlar o processo de densificação e, portanto, a qualidade dos briquetes na indústria. Procura-se simular o manuseio mecânico e prever os possíveis finos produzidos durante eventos de impacto e cisalhamento dos briquetes.

A exposição de curto prazo à chuva ou condições de alta umidade durante o transporte e armazenamento podem afetar negativamente a qualidade dos produtos densificados. Desse modo, é necessário obter valores referentes a resistência à água dos briquetes.

Um briquete de qualidade desejada é alcançada com uma série de parâmetros de produção relacionados a matéria-prima, como tamanho de partícula e teor de umidade. Ambos serão exemplificados a seguir.

Gendek *et al.* (2018) estudaram a influência do tamanho das partículas em briquetes produzidos a partir do topo de copa de três diferentes coníferas: pinheiro silvestre, lariço europeu e abeto da Noruega. Pôde-se observar que a porção de material triturado com granulometria inferior a 3,2 mm representou mais de 90 % do volume total para pinheiros e lariços e mais de 85% para abetos, enquanto para todas as espécies 100 % das partículas foram menores que 6 mm. Os autores puderam observar que na faixa granulométrica estudada, conforme o aumento do tamanho das partículas, a densidade e a resistência dos briquetes aumentaram e auxiliando na durabilidade geral desses adensados. Salientou-se que partículas muito finas não são desejáveis para o processo de densificação devido ao incremento no gasto energético de produção, porém não houve especificação do tamanho de partículas.

Em estudos de briquetagem com bagaço de cana e farelo de arroz, utilizaram tamanho médio de partículas em 0,46 e 0,38 mm e verificou-se que o tamanho e geometria das partículas influenciaram na qualidade do produto final, devido ao intertravamento das partículas ter sido potencializado (NAVALTA *et al.*, 2020).

Hansted *et al.* (2016) avaliaram o efeito do teor de água no processo de briquetagem da biomassa de duas espécies de rápido crescimento (leucina e pau-jacaré). Foram preparados briquetes da serragem dos materiais supracitados em três diferentes umidades: 10, 12 e 15 %. Em relação à energia fornecida a partir da biomassa, verificou-se a necessidade de baixa umidade. No entanto, para o processo de briquetagem foi verificado que o teor de água intermediário estudado (12 %) foi favorável para boa compactação. Observou-se ainda que o excesso de umidade não foi desejável para a qualidade do produto final e também afetou de forma negativa a resistência mecânica dos briquetes.

No trabalho de Guo *et al.* (2016) se ensaiou condições de briquetagem com quatro matérias-primas residuais em diferentes umidades (9, 12 e 15 %), sendo elas palhas de cevada, aveia, canola e trigo. Os autores puderam concluir que o aumento no teor de água diminui o consumo de energia específico de briquetagem para todas as biomassas estudadas e aumentou o rendimento do briquetador, exceto para palha de canola.

Portanto, verifica-se que a umidade da biomassa tem relação com o produto final e com variáveis de processo durante a briquetagem.

Existem ainda parâmetros relacionados as condições do processo, entre elas temperatura final e pressão de trabalho, que juntas influenciam no tempo de prensagem. A condição dada por todos os elementos citados modifica as propriedades físico-mecânicas dos briquetes.

A temperatura de compactação exerce função relevante no consumo energético durante a compactação. Atributos de qualidade como durabilidade e densidade aparente também são significativamente influenciados (TUMULURU *et al.*, 2010).

É de conhecimento geral que a resistência à compressão do briquete depende da temperatura na qual é realizada a densificação. Bhattacharya, Sett e Sherestha (1989) indicaram que a resistência máxima é alcançada em temperatura próxima a 220 °C, tal como os valores de densidade aparente aumentam de acordo com o acréscimo da temperatura. Os autores indicam que o reflexo de perda de resistência ocorre devido degradação térmica de um ou mais constituintes da biomassa.

Um comportamento similar pôde ser observado ao se produzir briquetes com serragem de *Eucalyptus* torrificada em temperaturas de 180, 200 e 220 °C (ARAÚJO *et al.*, 2016). Verificou-se que há tendência de decréscimo nos valores de resistência a compressão em briquetes feitos com partículas torrificadas em maior temperatura.

Desse modo, verifica-se que embora a temperatura de prensagem e o tratamento das partículas sejam processos diferentes, ambos afetam na qualidade mecânica dos briquetes.

Como tratado anteriormente, a aplicação de pressão pelos equipamentos de compactação nas partículas da biomassa favorece diferentes mecanismos de ligação. Em altas pressões, os ligantes naturais da biomassa são extraídos das células vegetais, contribuindo assim para a interligação e coesão das partículas. Em geral, o efeito da pressão é obtido em laboratório, utiliza-se um conjunto de molde e êmbolo, onde a pressão é aplicada por meio de máquina de ensaio universal ou prensa hidráulica. Dessa forma é possível verificar o efeito dos ligantes naturais existentes na matéria-prima (DIAS *et al.*, 2012).

6. Pirólise

Pode ser descrito como um dos processos termoquímicos mais eficientes e ambientalmente atraentes para a conversão de biomassa, residual ou não, em produtos energéticos (CAMPUZANO; BROWN; MARTÍNEZ, 2019). A pirólise acontece por meio da degradação termoquímica em atmosfera inerte ou com baixa presença de oxigênio. Ocorre a ruptura da estrutura molecular original da biomassa em moléculas menores, na qual ligações

carbono-carbono são rompidas e ligações carbono-oxigênio são formadas. Ao fim do processo, a matéria-prima gera produtos em três frações: gasosa, líquida e sólida. Podem ser obtidos compostos energéticos ou químicos de cada uma das frações.

A vantagem dessa tecnologia é tornar possível a maximização de uma fração-produto ao se alterar as condições do processo (MARTÍN-LARA *et al.*, 2017). A literatura clássica (BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, 1991) apresenta variantes do processo, indicando como o tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento influem nos produtos gerados com a pirólise, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Variação da tecnologia de pirólise.

Variantes do processo	Tempo de residência	Temperatura máxima (°C)	Taxa de aquecimento	Produtos principais
Carbonização	Horas/dias	400	Muito pequena	Carvão
Lenta ou Convencional	5-30 min	600	Pequena	Bio-óleo, carvão ou <i>biochar</i> e gás
Rápida	0,5 – 5 s	650	Intermediária	Bio-óleo
Flash-líquido	< 1 s	< 650	Alta	Bio-óleo
Flash-gás	< 1 s	< 650	Alta	Gás combustível
Ultra-rápida	< 0,5 s	1 000	Muito alta	Produtos químicos e gás
Vácuo	< 2 – 30 s	400	Intermediária	Bio-óleo
Hidropirólise	< 10 s	< 500	Alta	Bio-óleo e produtos químicos
Metano-pirólise	< 10 s	> 700	Alta	Produtos químicos

Fonte: Adaptado de Bridgwater (1991).

6.1. Produtos da pirólise

O processo de pirólise é complexo. A teoria mais difundida é que a degradação térmica se inicia com a produção de vapores, tendo suas características muito afetadas pela taxa de aquecimento. Esses vapores primários degradam-se ainda mais em alcatrões e em demais gases, caso sejam dadas condições de tempo de residência e temperatura para atuação de reações

secundárias e terciárias. Portanto, as proporções e características desses materiais secundários são em função da temperatura e do tempo (BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, 1991).

Como anteriormente discutido, a matéria-prima submetida ao processo de pirólise gera produtos em três frações. A seguir, serão comentados aspectos gerais de duas delas.

6.1.1. *Biochar*

Entende-se como a fração sólida, de origem lignocelulósica em geral não madeireira, rica em carbono, porosa e com área específica maior em relação a matéria-prima de origem.

Seu uso está muito associado ao condicionamento e melhoramento de características do solo. Rehrach *et al.* (2014) demonstraram em sua pesquisa a viabilidade de se obter *biochar* com potencial de alterar efetivamente as propriedades físico-químicas do solo, dando suporte no tamponamento do pH, fertilização, agregação do solo e retenção de umidade. Li *et al.* (2015) também destacam a capacidade de remediar solos, por meio da imobilização de metais pesados. Por fim, devido sua composição orgânica mais estável, é capaz de se estocar carbono a longo prazo no solo, de modo que esse produto mostra-se como ferramenta importante para o combate as mudanças do clima (BIS *et al.*, 2018).

O *biochar* também é usualmente empregado como precursor de carvão ativado. Esse novo produto é indicado para tratamento de efluentes, poluentes orgânicos e remediação de metais pesados. Sob a forma de carvão ativado, a afinidade com compostos orgânicos que já ocorre no *biochar* é aumentada por meio do acréscimo da área superficial (OLESZCZUK *et al.*, 2017), então, as moléculas-alvo podem ser sequestradas na superfície ou nos poros dos adsorventes carbônicos, as capturando *in situ*.

Shen (2015) propõe que os biochars podem ser inicialmente utilizados e modificados como carvões ativados para adsorção de metais pesados ou alcatrões para, então, se tornarem catalisadores (devido aos íons metálicos adsorvidos) para conversão de alcatrão em biocombustíveis. Engloba-se, portanto, as características de remediador e se dá suporte a utilização mais efetiva de outro componente da conversão termoquímica da biomassa: o bio-óleo.

O *biochar* submetido ao processo de ativação pode ser empregado também como suporte ao catalisador no processo de obtenção de biodiesel, devido seu baixo custo de aquisição, alta área superficial e estabilidade térmica (KONWAR; BORO; DEKA, 2014). Portanto, verifica-se o uso indireto desse material em outra via de aquisição energética.

6.1.2. Bio-óleo

A composição química do bio-óleo é heterogênea. Huber, Iborra e Corma (2006) resumiram os componentes encontrados em: ácidos (principalmente os acéticos e propanóicos), ésteres (de metila, butirólactona, angelica lactona), álcoois (metanol, etileno glicol, etanol), cetonas, aldeídos (acetaldéido, formaldeído, etanodial), oxigenados diversos (glicolaldeído, acetol), açúcares (1,6-anidroglicose, acetol), furanos (furfurol, hidroximetilfurfural, furfural), fenóis (fenol, diOH benzeno, metil fenol, dimetil fenol), guaiacóis (isoeugenol, eugenol, 4-metil guaiacol) e seringol (2,6-DiOMe fenol, siringaldeído, propil siringol).

Os mesmos autores destacaram que o caráter diverso desta mistura advém das reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes estruturais da biomassa. Os guaiacóis e os seringóis são formados a partir da macromolécula de lignina, enquanto que os oxigenados, açúcares e furanos se formam a partir dos polímeros de celulose e hemiceluloses. Os ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos provavelmente se formam a partir da decomposição de diversos oxigenados, açúcares e furanos. Salienta-se que essa composição pode variar amplamente, dependendo do tipo de biomassa e da tecnologia de pirólise empregada.

As interações entre componentes aromáticos e os componentes leves do bio-óleo são determinadas pela temperatura de pirólise e taxa de aquecimento em diferentes extensões, como demonstrado no trabalho de Xiong *et al.* (2018). Os autores verificaram que taxas de aquecimento rápidas é um fator auxiliador na auto-gaseificação do bio-óleo e é intensificada em altas temperaturas, tendo como resultado menores rendimentos de fração sólida e condensáveis, bem como a concentração de compostos aromáticos (especialmente ≥ 2 anéis).

No estudo de Solar *et al.* (2016) foi observado que o incremento da temperatura afetou, por exemplo, o número de diferentes compostos orgânicos e ácidos do bio-óleo de resíduos madeireiros, tão quanto os compostos diminuía em número se verificou um aumento no peso molecular. Assim, é de caráter primordial o entendimento da influência das condições de pirólise na composição química do bio-óleo.

7. Considerações finais

O trabalho busca colaborar com o cenário energético e contribuir com a destinação final da biomassa residual de açaí por meio da produção de briquetes e de estudos dos produtos de sua pirólise.

Espera-se contribuir com o entendimento da influência dos parâmetros de produção de briquetes (temperatura e pressão de trabalho) que forneçam um biocombustível sólido capaz de atender aos parâmetros físico-mecânicos e energéticos de qualidade. Ademais, procura-se fornecer subsídio técnico para temperatura de pirólise ideal e taxa de aquecimento em reator de leito fixo para os briquetes de caroços de, identificando as condições ótimas para o rendimento em bio-óleo por meio da análise de superfície de resposta.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, J. *et al.* Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres. **Waste Management**, v. 85, p. 385–395, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.003>>.
- ARAÚJO, S. *et al.* Effect of a mild torrefaction for production of eucalypt wood briquettes under different compression pressures. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 181–186, 2016.
- BHATTACHARYA, S. C.; SETT, Sivasakthy; SHRESTHA, Ram M. State of the art for biomass densification. **Energy Sources**, v. 11, n. 3, p. 161–182, 1989.
- BILGILI, F.; OZTURK, I. Biomass energy and economic growth nexus in G7 countries: Evidence from dynamic panel data. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 132–138, 1 set. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115003688>>. Acesso em: 18 out. 2019.
- BIS, Z. *et al.* Biochar – Potential tool to combat climate change and drought. **Ecohydrology and Hydrobiology**, v. 18, n. 4, p. 441–453, 2018.
- BONASSA, G. *et al.* Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, n. 3, p. 2365–2378, 2018
- BRAND, M. A. *et al.* Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116–123, 1 out. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148117302756>>. Acesso em: 27 out. 2019.
- BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 15 mar. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894702001420>>. Acesso em: 25 out. 2019.
- BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. p. 11–92. Disponível em: <http://www.ghbook.ir/index.php?name=فرهنگ و رسانه های نوین&option=com_dbook&task=readonline&book_id=13650&page=73&chkhask=ED9C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component>.
- BROWN, M. A. *et al.* The economic and environmental performance of biomass as an “intermediate” resource for power production. **Utilities Policy**, v. 58, p. 52–62, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jup.2019.04.002>>.
- BUFALINO, L. *et al.* Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 2018.

- CAMPUZANO, F.; BROWN, R. C.; MARTÍNEZ, J. D. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, n. October 2018, p. 372–409, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>>.
- CHAPMAN, I. The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials. **Energy Policy**, v. 64, p. 93–101, 1 jan. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030142151300342X>>. Acesso em: 19 out. 2019.
- CHEN, D; ZHOU, J; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 313–319, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.009>>.
- CHUNDAWAT, S. P.S. *et al.* Deconstruction of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Chemicals. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 1, p. 121–145, 2011.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 119, p. 695–716, 2018.
- DIAS, J. M. C. S. *et al.* **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. [S.l.]: Embrapa Agroenergia, 2012. Disponível em: <www.cnpae.embrapa.br>.
- FENG, Q.; LIN, Y. Integrated processes of anaerobic digestion and pyrolysis for higher bioenergy recovery from lignocellulosic biomass: A brief review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. November 2016, p. 1272–1287, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.022>>.
- FOELKEL, C. E. B. **Qualidade da madeira: teoria**. 5. ed. Belo Oriente: [s.n.], 1977.
- GAO, Z. *et al.* Comparative study on the pyrolysis of cellulose and its model compounds. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 131–140, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.038>>.
- GENDEK, A. *et al.* Evaluation of selected physical and mechanical properties of briquettes produced from cones of three coniferous tree species. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 173–179, 2018.
- GOLDEMBERG, J. Energia e Desenvolvimento. **Estudos Avançados**, v. 12, n. 33, p. 5–15, 1998.
- GONÇALVES, M. *et al.* Micro mesoporous activated carbon from coffee husk as biomass waste for environmental applications. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 2, p. 395–400, 2013.
- GROVER, P.D.; MISHRA, S.K. Biomass briquetting: technology and practices, Regional Wood Energy Development Programme in Asia. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, n. 46, 1996.
- GUO, L. *et al.* Influence of moisture content and hammer mill screen size on the physical quality of barley, oat, canola and wheat straw briquettes. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 201–208, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.005>>.

HAKKARAINEN, E.; HANNULA, I.; VAKKILAINEN, E. Bioenergy RES hybrids – assessment of status in Finland, Austria, Germany, and Denmark. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, 1402–1416, 2019.

HANSTED, A. L. S. *et al.* Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, p. 180–184, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.071>>.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2017. **Produção Agrícola municipal (PAM)**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em 23 out. 19.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2020. **Produção Agrícola municipal (PAM)**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em 21 fev. 21.

ITAI, Y. *et al.* Numerical and experimental assessment of a downdraft gasifier for electric power in Amazon using açai seed (*Euterpe oleracea* Mart.) as a fuel. **Renewable Energy**, v. 66, p. 662–669, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.007>>.

KALIYAN, N.; VANCE MOREY, R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337–359, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>>.

KONWAR, L. J.; BORO, Jutika; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 546–564, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>>.

LEE, Y. *et al.* Comparison of *biochar* properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196–201, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>>.

LI, M. *et al.* Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu (II) sorption by *biochar*. **Chemosphere**, v. 119, p. 778–785, 2015.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. *et al.* Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, p. 456–467, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.105>>.

MARTÍN-LARA, M. A. *et al.* Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. **Fuel**, v. 202, p. 109–117, 2017.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.

- 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, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>>.
- NANDA, S. *et al.* An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925–941, 2015.
- NANDA, S. *et al.* Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 2, p. 157–191, 2014.
- NAVALTA, C.J. L. G. *et al.* Solid fuel from Co-briquetting of sugarcane bagasse and rice bran. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1941–1958, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.129>>.
- OLESZCZUK, P. *et al.* Bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in activated carbon or *biochar* amended vegetated (*Salix viminalis*) soil. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 406–413, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.064>>.
- OLIVEIRA, J. A.R.; KOMESU, A.; MACIEL FILHO, R. Hydrothermal pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of seeds of açai (*Euterpe oleracea*) and sugar recovery. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 787–792, 2014.
- PAULA, J. E. Anatomia de *Euterpe oleracea* Mart. (Palmae da Amazônia). **Acta Amazonica**, v. 5, n. 3, p. 265–278, 1975.
- PESSOA, J. D. C.; SILVA, P. V. S. Effect of temperature and storage on açai (*Euterpe oleracea*) fruit water uptake: simulation of fruit transportation and pre-processing. **Fruits**, v. 62, n. 5, p. 295–302, 19 set. 2007. Disponível em: <<https://www.pubhort.org/fruits/2007/05/i7503.htm>>.
- PESSÔA, T. S. *et al.* Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118047, 2019.
- PU, Y. *et al.* Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 1–13, 2013.
- RAJESH BANU, J. *et al.* A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresource Technology**, v. 290, p. 121790, 1 out. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241931020X>>. Acesso em: 27 out. 2019.
- RAO, T. R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy**, v. 23, n. 11, p. 973–978, 1998.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, Anuradda; KHILAR, Kartic C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987–998, 1 jun. 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236196000300>>. Acesso em: 27 out. 2019.
- REHRAH, D. *et al.* Production and characterization of *biochars* from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 301–309, 2014.
- SAHA, K. *et al.* Extraction of lignin, structural characterization and bioconversion of sugarcane

bagasse after ionic liquid assisted pretreatment. **Biotech**, v. 8, n. 8, p. 0, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13205-018-1399-4>>.

SANTOS, V. O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 12, n. August, p. 100553, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure, and reactions**. Wiley-Interscience: New York, 1971.

SATO, M. K. *et al.* Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. *Waste Management*, v. 96, p. 158–167, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.022>Erro! A referência de hiperlink não é válida.

SATO, M. K. *et al.* Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 36–46, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.001>

SCHAUSS, A. G. *et al.* Phytochemical and nutrient composition of the freeze-dried amazonian palm berry, Euterpe oleraceae Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 22, p. 8598–8603, 2006.

SHEN, Y. Chars as carbonaceous adsorbents / catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 281–295, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.061>>.

SHEN, Y. *et al.* A thermochemical–biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 8, p. 1799–1813, 1 dez. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975015300446?via%3Dihub>>. Acesso em: 30 out. 2019.

SJOSTROM, Eero. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. Gulf professional publishing: Orlando, 1993.

SLUPSKA, M.; BUSHONG, D. Lessons from Commercialization of Cellulosic Ethanol - A POET Perspective. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 4, p. 857–859, 2019.

SMITH, I. E. *et al.* The briquetting of wheat straw. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 22, n. 2, p. 105–111, 1977.

SOLAR, J. *et al.* Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416–423, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.004>>.

SZARKA, N. *et al.* A novel role for bioenergy: A flexible, demand-oriented power supply. **Energy**, v. 61, p. 18–26, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544213001151>>.

TEIXEIRA, M. A. *et al.* Assaí - An energy view on an Amazon residue. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 76–86, 2013.

- TEJADO, A. *et al.* Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>
- TER STEEGE, H. *et al.* Hyperdominance in the Amazonian tree flora. **Science**, v. 342, n. 6156, p. 1243092–1243092, 2013. Disponível em: <doi:10.1126/science.1243092>.
- TUMULURU, J. *et al.* **A Review on Biomass Densification Technologies for Energy Application**. Idaho National Laboratory (INL): Idaho, 2010.
- VIRMOND, E. *et al.* Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952–1961, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>
- XIONG, Z. *et al.* Effects of the component interaction on the formation of aromatic structures during the pyrolysis of bio-oil at various temperatures and heating rates. **Fuel**, v. 233, n. June, p. 461–468, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.064>>.
- YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.
- YANG, X. *et al.* Unveiling the pyrolysis mechanisms of cellulose: Experimental and theoretical studies. *Renewable Energy*, v. 147, p. 1120–1130, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.069>>.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1: Briquetes de caroços de açaí: caracterização da biomassa e influência dos parâmetros de produção temperatura e pressão na qualidade físico-mecânica e energética

Oliveira, P.R.S.¹, Trugilho, P.F.¹, Oliveira, T.J.P.²

¹Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

²Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

RESUMO

As agroindústrias, alavancadas pela alta demanda por produtos de açaí, promovem impacto ambiental por meio da geração de resíduos em diversos espaços urbanos na Amazônia. A utilização com finalidades bioenergéticas tem capacidade de gerir esses resíduos, além de contribuir com o cenário energético local. Desse modo, o objetivo do trabalho foi caracterizar a biomassa residual de caroços de açaí e estabelecer os parâmetros técnicos de temperatura e pressão de trabalho para produção de briquetes de qualidade física, mecânica e térmica. Foram estudadas temperaturas de 120, 140 e 160 °C; e pressões de 15, 20 e 25 MPa. Nos briquetes produzidos foram analisadas a resistência à compressão diametral, taxa de absorção de água, expansão e densidade aparente e energética. Para caracterização dos caroços *in natura* foram determinadas a composição química imediata (teor de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas), estrutural (teor de extrativos, holocelulose e lignina), poder calorífico superior, inferior e útil. A composição química imediata do material se mostrou favorável para a resistência térmica do biocombustível, geração de energia por queima direta e conversão por processos termoquímicos. O teor de lignina pode aumentar a resistência mecânica de briquetes produzidos em temperaturas elevadas. Na produção dos briquetes foi observado que a temperatura teve mais influência nas características avaliadas que a pressão. A resistência à compressão foi maior nos briquetes fabricados em 160 °C e 15 MPa, indicando que a lignina atua como aglutinante entre as partículas nesta temperatura, no entanto, com o incremento de pressão a resistência não é favorecida devido ao limite de resistência à compactação. A taxa de absorção de água decresceu com o aumento da pressão (25 MPa). A temperatura afetou estatisticamente apenas briquetes produzidos em 140 °C, porém a diferença entre as taxas observadas nas demais temperaturas foi menor que 2 %. Para a taxa de expansão se verificou valores melhores ou próximos àqueles encontrados em demais biocombustíveis adensados da literatura. Observou-se que a densidade aparente e densidade energética foram favorecidas pelo incremento de pressão, sobretudo em 25 MPa. A temperatura auxiliou no incremento da densidade aparente, porém em 140 e 160 °C são estatisticamente iguais. Todos os briquetes produzidos apresentaram ganho na densidade aparente em relação à biomassa *in natura* obtida na literatura e tiveram densidades energéticas comparáveis ao carvão e adequados para co-queima em caldeiras.

Palavras-chave: Biomassa residual; Amazônia; (*Euterpe oleracea* Mart.); Biocombustíveis sólidos; Briquetagem.

Introdução

O Brasil, de acordo com o Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG) – dados de 2019 –, é o sexto maior emissor mundial de gases de efeito estufa (GEE). Sendo dois terços de sua emissão consequência da mudança de uso da terra. O avanço do desmatamento impulsionado pela produção de *commodities* nos biomas nativos (principalmente na Amazônia), somado as queimadas, é um exemplo dessa mudança (CURTIS *et al.*, 2018) . Citam-se a soja e o gado entre os produtos de expressividade.

A floresta amazônica atua como reserva de biodiversidade e mantenedora do ciclo hidrológico de escala continental (DIRZO; RAVEN, 2003; MARENGO, 2006). Além disso, estima-se que a biomassa florestal estocaria valores próximos 93 bilhões de toneladas de carbono e, portanto, manter a abundância de carbono armazenado acima do solo é parte de uma estratégia abrangente de estabilização climática (WALKER *et al.*, 2020).

Muito embora a política ambiental eficiente e a fiscalização sejam ações mandatórias nesse cenário de expansão do desmatamento e da pecuária, outras medidas devem ser consideradas. Entre elas, o fortalecimento de cadeias produtivas amazônicas alinhadas aos requisitos da sustentabilidade, com o intuito de promover ações que ajudem a conservar as florestas, associadas ao desenvolvimento social e econômico da região.

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é um produto da sociobiodiversidade com espaço notório no contexto amazônico, pois se vincula intimamente aos modos de vida das comunidades extrativistas e aos hábitos culturais de estados do delta amazônico.

A extração e cultivo do fruto do açaí gera produtos apreciados regionalmente e que, ao longo das últimas décadas, amplia seu espaço em outras regiões do globo. De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, o relatório Municipal de Produção Agrícola Municipal (PAM), de 2015 a 2019, a colheita agrícola nacional de açaí aumentou 38 % a partir de valores acima de 1 milhão de toneladas (IBGE, 2020).

O principal produto da cadeia do açaí advém do fruto, que costuma passar por processamento mecânico com água para separação do epicarpo (de interesse comercial) com o meso e endocarpo, denominado de caroço e tratado como resíduo.

Existem inúmeras beneficiadoras em zonas rurais e urbanas da Amazônia (BUFALINO *et al.*, 2018). O processamento do fruto é realizado e, posteriormente, são separados os caroços para serem lavados, ensacados e dispostos em frente ao local de venda. Em geral, são recolhidos pelo serviço de limpeza pública ou empresa terceirizada (ALMEIDA *et al.*, 2017). São gerados

valores elevados de resíduos, tendo em vista que os caroços representam até 81 % do volume total do fruto (BUFALINO *et al.*, 2018).

O caroço do açaí se torna resíduo sólido urbano (RSU) e legalmente deve ser destinado ao aterro para ser incinerado (ALMEIDA *et al.*, 2017). No entanto, esta biomassa residual poderia encontrar outras aplicações que permitissem criar uma nova parte da cadeia produtiva, além de fortalecer os componentes já existentes.

Na literatura é possível encontrar vários usos para os caroços de açaí, entre eles: na geração de energia por meio da degradação termoquímica, sendo possível ativar o produto sólido gerado e aplicá-lo como biossorvente (PESSÔA *et al.*, 2019); no uso potencial em gaseificadores para geração de energia elétrica em comunidades isoladas (ITAI *et al.*, 2014), além da utilização da pirólise em fornos artesanais para obtenção de *biochar*, usado como condicionante de solos amazônicos, que atua sobretudo na melhora do pH e disponibilidade de macronutrientes (SATO *et al.*, 2019). No entanto, percebe-se a carência de estudos que destaquem o bio-óleo proveniente da biomassa residual de açaí, apesar de ser um produto que pode ser explorado no aquecimento, geração de energia ou extração de produtos químicos (ALVAREZ-CHAVEZ *et al.*, 2019).

Qualquer que seja a utilização, é importante ultrapassar barreiras inerentes a sua origem lignocelulósica, que está associada a problemas de transporte, armazenamento e manuseio. A densificação é uma importante via de transformação da biomassa *in natura*, pois gera um biocombustível sólido (briquetes ou *pellets*) de fácil transporte, armazenamento e de maior energia por unidade de volume em relação a biomassa de origem, além de ter uma queima mais uniforme e menor emissão de partículas (SMITH *et al.*, 1977, GROVER; MISHRA, 1996).

A eficácia dos mecanismos de ligação criadas durante o processo de densificação é medida em termos de resistência e durabilidade. Para se obter um briquete de qualidade, deve-se estudar a biomassa afim de encontrar características ideais para sua compactação, tão como avaliar as condições de processo que favorecem os mecanismos de ligação.

Não há relatos na literatura sobre produção e qualidade de biocombustíveis adensados provenientes de caroços de açaí, sendo encontrados apenas a avaliação de seu potencial por meio das propriedades da biomassa (VIRMOND *et al.*, 2012). Desse modo, o objetivo do trabalho foi caracterizar a biomassa residual de caroços de açaí e estabelecer os parâmetros técnicos de temperatura e pressão de trabalho para produção de briquetes de qualidade física, mecânica e térmica.

2. Material e métodos

2.1 Preparo e caracterização da biomassa *in natura*

Inicialmente, foi realizada moagem desta biomassa em moinho da marca Nogueira, modelo DPM-4 e em moinho de facas do tipo Willey, com rotação de 150 rpm e peneira de corte de 0,5 mm (32 mesh).

A caracterização da biomassa *in natura* foi realizada por meio de análises químicas e térmica. Foram realizadas determinações das composições químicas imediata, molecular e elementar, tal como do poder calorífico. Inicialmente, se fez a classificação em função da granulometria por meio de um conjunto de peneiras. O material foi separado para análise química imediata, de componentes moleculares e poder calorífico superior utilizando a fração retida entre as peneiras de 40 e 60 mesh.

Para composição química imediata, que consiste na determinação da umidade e dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, os procedimentos foram realizados em duplicata e se seguiu as recomendações da norma D1762-84 da American Society for Testing and Material (ASTM, 2013).

A composição química molecular é dada pelos teores de lignina, holocelulose e extrativos totais. Foram feitas determinações em triplicata. O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner (1986) e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico de acordo com a metodologia proposta por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel. Para a quantificação dos teores de extrativos totais do caroço de açaí, foram consideradas as metodologias previstas na norma ASTM D1107-96 (ASTM, 2013).

O teor de holocelulose foi obtido por diferença, conforme a Equação 1:

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - \text{Lignina (\%)} - \text{Extrativos (\%)} - \text{Cinzas (\%)} \quad (1)$$

Para se determinar o poder calorífico superior utilizou-se a bomba calorimétrica digital adiabática modelo IKA C-200 de acordo com a norma ASTM D5865-02. O método se baseia na variação da temperatura da água no reservatório contendo a bomba calorimétrica durante a combustão da amostra. Para estes ensaios, foram adotadas determinações em duplicata. Posteriormente, foi realizado o cálculo do poder calorífico inferior, deduzindo o calor de vaporização da água e considerando a porcentagem de hidrogênio igual a 6,69 %, conforme

Sato et al. (2019). Então foi feito o cálculo de poder calorífico útil considerando a umidade de 12 %, onde se descontou a energia necessária para evaporar este teor de água.

2.2 Produção e caracterização dos briquetes

Após o preparo do material conforme descrito anteriormente, inseriu-se em molde cilíndrico de aço inox com diâmetro de 7 cm e altura de 10 cm cerca de 100 g de biomassa classificada granulometricamente em peneira de 0,5 mm (32 *mesh*). Em seguida, foi utilizada prensa hidráulica da marca Marconi com controle de pressão e temperatura, por 15 minutos, sob três diferentes condições. Sendo estas: 15, 20 e 25 MPa; e 120, 140 e 160 °C. Foi adotado tempo de esfriamento em condição ambiental de 15 minutos após a retirada do briquete do molde. Salienta-se que para cada parâmetro de produção foram produzidos 5 briquetes.

Após o resfriamento, foram tomadas medidas cruzadas de altura e diâmetro dos briquetes por meio do método estereométrico, com auxílio de paquímetro digital, para obtenção do volume inicial dos briquetes. Também foi obtida a massa inicial em balança analítica. Posteriormente, os briquetes foram acondicionados em câmara de climatização de temperatura de 20 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 65 ± 6 %, até atingirem 12 % de umidade.

Dados das propriedades físicas dos briquetes foram tomados. Atingida a condição de sua estabilização em câmara climática, as alturas, diâmetros e massa foram medidas novamente. Após as medições, determinou-se os volumes individuais e as densidades aparentes dos briquetes a 12% de umidade. A taxa de expansão volumétrica foi obtida pela diferença entre a dimensão inicial, aquela após a confecção e resfriamento dos briquetes, e a final, aquela após sua estabilização, expressa em porcentagem. Já a taxa de absorção de água foi feita de maneira similar, porém utilizando os dados de massa dos briquetes.

$$TXE(\%) = \frac{d_{inicial} - d_{final}}{d_{final}} \times 100 \quad (2)$$

$$TXA(\%) = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{final}} \times 100 \quad (3)$$

Em que, TXE = taxa de expansão volumétrica; d inicial = diâmetro dos briquetes após resfriamento, em cm; d final = diâmetro após estabilização em câmara climática, em cm; TXA = taxa de absorção de água, m inicial = massa dos briquetes após resfriamento, em g; m final = massa após estabilização em câmara climática, em g.

A resistência à compressão diametral (RC) foi determinada em máquina universal de ensaios EMIC DL 30000 N. Foi utilizada no ensaio a célula de carga de 2000 N e velocidade

de carregamento de 3,5 mm min⁻¹ até a ruptura, tendo sido calculada conforme a equação 2. A carga foi aplicada no sentido perpendicular ao de compactação dos briquetes. Esta análise foi realizada segundo a norma NBR ISSO 11093-9 (ABNT, 2006).

$$RC(MPa) = \frac{2 \times F}{\pi \times d \times l} \quad (4)$$

Em que, F = força máxima em MPa, d = diâmetro e l = largura do briquete, ambos em cm.

Por fim, os briquetes foram caracterizados por meio da densidade energética, que representa o produto dos valores de densidade aparente a 12 % de umidade e o poder calorífico útil da biomassa *in natura*.

2.3 Delineamento experimental e Análise estatística

No geral, foram analisados os comportamentos das variáveis pressão e temperatura, por meio de 9 tratamentos (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros de produção dos briquetes.

Tratamentos	Variáveis independentes	
	Pressão de trabalho (MPa)	Temperatura (°C)
1	15	120
2	15	140
3	15	160
4	20	120
5	20	140
6	20	160
7	25	120
8	25	140
9	25	160

Os resultados das características dos briquetes produzidos foram analisados seguindo o planejamento fatorial duplo, temperatura e pressão com três níveis cada e 5 repetições. Utilizou-se o software estatístico R Core Team, versão 1.4.1103 (2020), com auxílio do pacote ExpDes.pt (FERREIRA; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2014). Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando verificadas diferenças significativas entre os fatores temperatura e pressão, a comparação múltipla foi realizada por meio do teste

de Tukey, em nível de 5 % de probabilidade. Para características sem diferenças significativas entre temperatura e pressão foram avaliados os efeitos simples.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da biomassa residual de açaí

Os resultados da caracterização química e energética dos resíduos de açaí são apresentados na Tabela 2. A umidade é fator que limita a aplicação da biomassa para finalidades energéticas, devido suas implicações nos custos de transporte, nas dificuldades de armazenamento e com a redução da eficiência térmica durante a conversão de energia (LIU *et al.*, 2014). A umidade encontrada neste estudo é favorável para produção de briquetes, que demandam valores entre 8 e 12% (KALIYAN; MOREY, 2009). Salienta-se que este valor não representa o material *in natura*, mas se trata de um valor após o preparo e processamento no moinho de facas.

Tabela 2 – Médias e respectivos desvios-padrão das propriedades químicas e energéticas da biomassa residual de caroços de açaí (dados em base seca).

Propriedades	Caroços de açaí
<i>Composição química imediata</i>	
Umidade (%)	10,66 ^(1,02)
Materiais voláteis (%)	73,92 ^(1,28)
Carbono fixo (%)	24,64 ^(0,84)
Cinzas (%)	1,44 ^(0,53)
<i>Composição química molecular</i>	
Lignina (%)	34,04 ^(1,85)
Holocelulose (%)	51,94 ^(1,49)
Extrativos totais (%)	12,58 ^(0,39)
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	19,83 ^(0,18)
Poder calorífico inferior (MJ.kg ⁻¹)	18,32 ^(0,32)
Poder calorífico útil (MJ.kg ⁻¹)	15,82 ^(0,16)

Matérias voláteis são aqueles componentes facilmente queimados na presença de oxigênio. Consistem em uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos de cadeia curta, de cadeia longa e enxofre (KUMAR; ANAND, 2019). De modo geral, valores elevados facilitam a ignição do combustível em baixas temperaturas e favorecem a formação de produtos líquidos e gasosos no processo de pirólise (AHMAD *et al.*, 2017). Os resultados encontrados

no presente estudo se mantém na faixa observada em demais estudos de caroços de açaí, que varia de 67,00 % (ITAI *et al.*, 2014) a 79,93 % (SANTOS *et al.*, 2020).

O carbono fixo é a fração mais estável, pois trata-se do carbono que permaneceu após a desvolatilização dos componentes da biomassa. Dessa maneira, é responsável pela resistência térmica do combustível, capaz de promover a queima mais lenta e duradoura. Para pesquisas com caroços de açaí, pode-se observar teores de carbono fixo menores ou similares ao encontrado no presente estudo, sendo de 21,18 % (SATO *et al.*, 2020) e 24,41 % (QUEIROZ *et al.*, 2020), respectivamente. Exceto para carbono fixo de 30 % observado por Santos *et al.* (2020). Comparado a demais biomassas amazônicas, o carbono fixo encontrado neste estudo se mostrou superior, como por exemplo para as sementes de guaraná, com 16,06 % (LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018) e resíduos de madeira de várias espécies comerciais, com carbono fixo entre 16,05 a 22 % (LIMA *et al.*, 2020). O destaque da biomassa residual de açaí frente à outras biomassas pode ser explicado pelo teor de carbono fixo se correlacionar positivamente com o teor de lignina. Este componente fundamental é mais resistente a decomposição térmica quando comparado à celulose e hemiceluloses, devido sua estrutura apresentar cerca de 65 % de carbono elementar (BRITO; BARRICHELO, 1977). Para os caroços de açaí esse teor foi de 34,04 % no presente estudo e variou de 37,2 e 40,01 % para as demais pesquisas (SANTOS *et al.*, 2020; SATO *et al.*, 2020).

Biomassas com baixos teores de cinzas são favoráveis para fins bioenergéticos, pois estas não atuam no processo de geração de energia e, em contrapartida, podem reduzi-lo (BRAND, 2010). A cinza da biomassa é naturalmente alcalina, o que diminui seu ponto de fusão e gera problemas com incrustações (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013) e causam avarias em equipamentos usados nos processos de conversão (GARCIA *et al.*, 2016). Seu teor costuma ser baixo para biomassas lenhosas, mas pode chegar a até 20 % para demais biomassas lignocelulósicas (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013). O valor encontrado para os caroços de açaí é menor que 2 % e mostra-se em próximo ao encontrado na literatura, que varia de 1,39 (ITAI *et al.*, 2014) a 2,51 % (SATO *et al.*, 2020).

Para a composição química molecular, os caroços de açaí apresentaram teores de lignina, holocelulose (hemiceluloses e celulose) e extrativos totais de 34,04 %, 51,94 % e 12,58 %, respectivamente. Para biomassas que passam pelo processo de densificação, a lignina influencia positivamente na aglutinação entre as partículas e a durabilidade natural dos biocombustíveis gerados (KALIYAN; MOREY, 2009). Dessa forma, o alto teor de lignina é

desejável. Os caroços de açaí mostram-se competitivos em relação ao teor de lignina de biocombustíveis adensados provenientes de seis diferentes tipos biomassas residuais do Brasil, que variam de 26,99 a 36,10 % (GARCIA et al., 2019). Para a holocelulose, o mesmo estudo observou teores entre 57,33 a 63,71 %, que são maiores que os dos caroços de açaí.

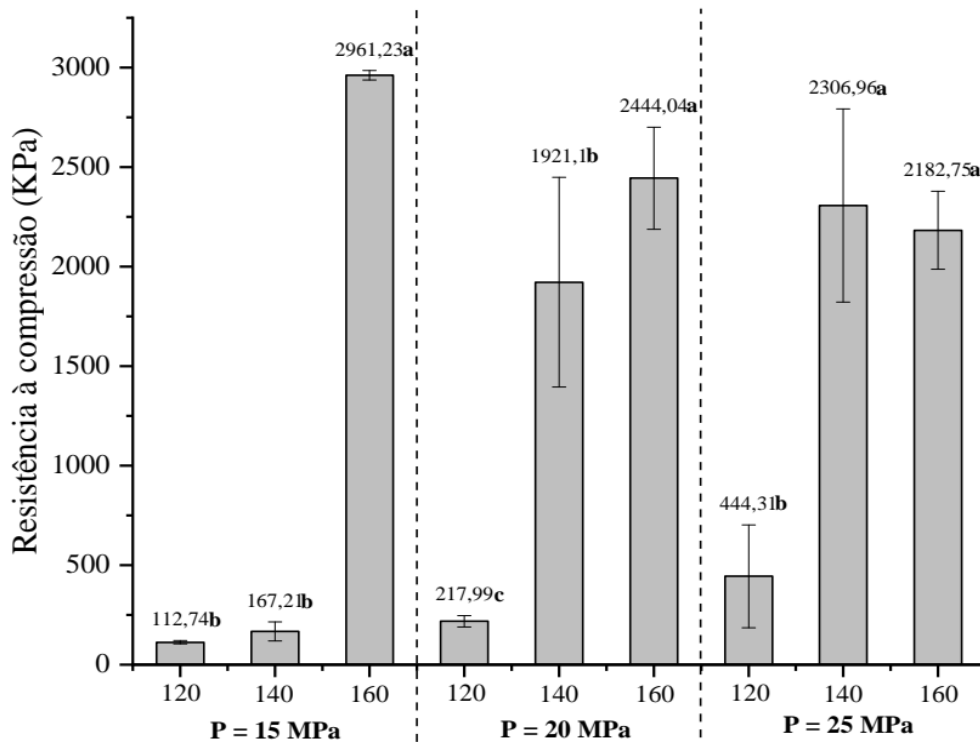
Os extrativos podem facilitar a ignição da biomassa nos estágios iniciais de combustão (SANTOS *et al.*, 2020). Aqueles solúveis em água podem também influenciar positivamente no poder calorífico (MOULIN *et al.*, 2017). Para os caroços de açaí, o teor de extrativos totais observado foi de 12,58 %, maior que 2,2 % do estudo de Santos *et al.* (2020) e inferior ao obtido por Barbosa et al. (2019) de 16,64 %. Tal diferença pode ser explicada pelas condições divergentes de clima e solo dominantes no local de origem de cada biomassa (RIGATTO; DEDECEK; MATOS, 2004).

O poder calorífico superior observado se mostrou pouco menor em relação ao estudo de Santos et al. (2020), que observou valor de 21,10 MJ.kg⁻¹, porém equivalentes aqueles vistos para fibras e sementes de açaí de 19,32 e 19,91 MJ.kg⁻¹, respectivamente (BUFALINO *et al.*, 2018). O valor do estudo também está de acordo com a faixa de 18-20 MJ.kg⁻¹ de biomassas agrícolas e florestais previamente sumarizadas (CHEN; PENG; BI, 2015; MCKENDRY, 2002), além de apresentar valor semelhante ao endocarpo do fruto de outra palmeira amazônica, como o tucumã, de 20,33 % (BARONI *et al.*, 2016).

3.2 Resistência mecânica à compressão diametral dos briquetes

Observa-se na Figura 1 que todas as pressões de trabalho associadas com temperaturas elevadas favoreceram os maiores valores de RC. Para os briquetes produzidos em pressões de 15 MPa, as médias de RC se distinguiram em dois grupos. O maior valor ocorreu na condição de produção de 160 °C. O mesmo ocorreu para pressão de 20 MPa, porém todas as médias se diferiram entre si. Para pressão de 25 MPa, as RCs dos tratamentos 8 e 9 (de 140 e 160 °C , respectivamente) foram estatisticamente iguais.

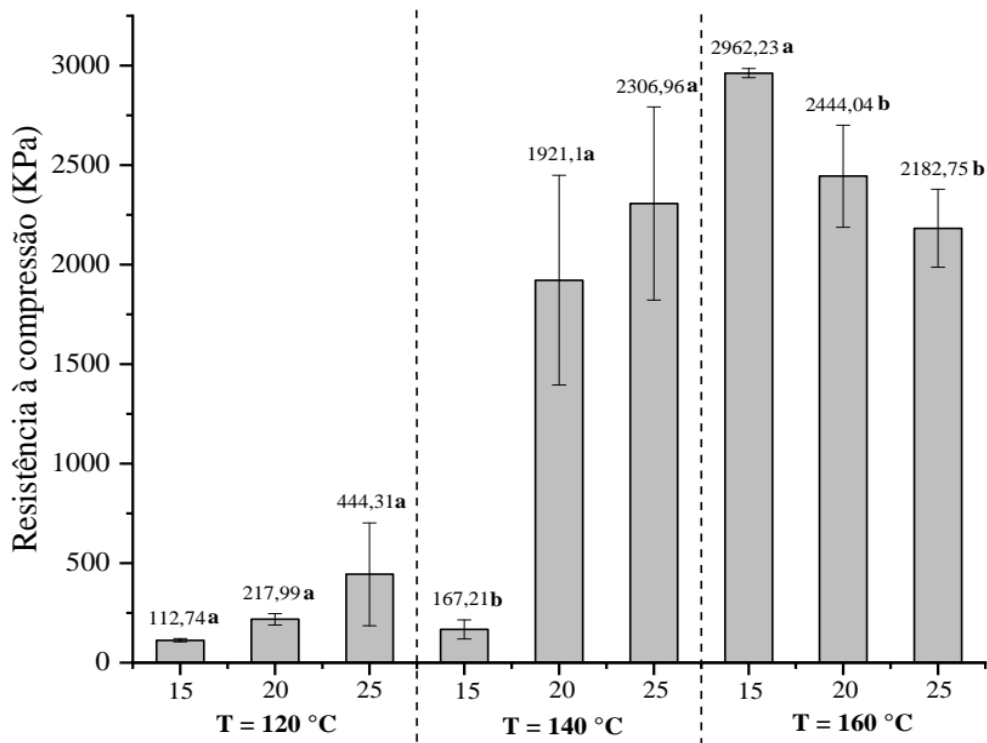
Figura 1 – Desdobramento das diferentes temperaturas nas pressões estudadas: médias de resistência à compressão diametral (RC) e seus respectivos desvios-padrão.



Durante a densificação, o aumento na pressão de trabalho gera deformações plásticas e elásticas, difusão de moléculas e fechamento de espaços vazios entre as partículas para formar um sólido compactado e, conseqüentemente, de maior resistência mecânica (MUAZU; STEGEMANN, 2015). Ademais, associado à pressão está a temperatura, que auxilia no processo de plastificação da lignina e extrativos que favorecem na ligação e adesão das partículas da biomassa (KALIYAN; MOREY, 2009). A lignina ainda é benéfica na criação de pontes sólidas (CAO *et al.*, 2020).

Dessa maneira, pode-se inferir que o incremento de pressão dentro dos limites do estudo favoreceu o aumento da resistência à compressão, porém este aumento foi mais sensível ao se combinar com temperaturas mais altas, sobretudo de 160 °C, pois pode ter favorecido a plastificação dos ligantes naturais da biomassa e a adesão entre partículas.

Figura 2 – Desdobramento das diferentes pressões nas temperaturas estudadas: médias de resistência à compressão diametral (RC) e seus respectivos desvios-padrão.



A Figura 2 traz o desdobramento das diferentes pressões estudadas dentro das temperaturas. As médias de RC foram estatisticamente iguais para briquetes produzidos em temperatura de 120 °C em todas as pressões. A temperatura é vital para a liberação de lignina, que atua como grande agente de ligação. No entanto, deve-se considerar que a temperatura gerada a partir do calor de fricção interno do material devido à interação entre as partículas e a pressão de operação também afeta a plastificação (BELLO; ONILUDE, 2020). Desse modo, nos tratamentos supracitados, a biomassa pode ter atingido um nível de compactação válido para formar um briquete, porém não o suficiente para ativar os agentes ligantes de forma significativa e, portanto, tendo gerado briquetes de baixa resistência mecânica.

Para tratamentos de 140 °C, as pressões de 20 e 25 MPa exprimiram maiores valores de RC (1 921,10 e 2 306,96 KPa, respectivamente). Já para 160 °C, a maior média foi para pressão de 15 MPa, de 2 962,23 KPa. De acordo com Nurek et al. (2019), a temperatura da biomassa durante a aglomeração influencia a sua suscetibilidade à compactação e resistência dos

briquetes obtidos, de forma que se torna vantajoso realizar a compactação em temperaturas mais elevada.

Os tratamentos 3, 6, 8 e 9 apresentaram briquetes com valores próximos ou superiores aos obtidos para briquetes de resíduos de casca e palha de arroz, com RC entre 2 370,00 e 2 890,00 KPa (BRAND *et al.*, 2017). Também são maiores em relação aos briquetes de bagaço de cana-de-açúcar (330 KPa) estudados por Setter *et al.* (2020).

Como discutido anteriormente, a temperatura de 160 °C favoreceu o incremento da RC. Observou-se ainda que o aumento da pressão só influenciou positivamente na RC em temperaturas até 140 °C. A partir de 160 °C, o incremento de pressão diminuiu a resistência à compressão. Sabe-se que a resistência do briquete é diretamente influenciada pela pressão de trabalho. No entanto, a melhoria nesta característica ocorre apenas até o limite de resistência do material à compactação (KERS *et al.*, 2010). Ademais, deve haver um valor ótimo de pressão para o qual se observa o fenômeno de dilatação, que produz fissuras e trincas nos briquetes e consequentemente afeta de maneira negativa sua resistência (MITCHUAL; FRIMPONG-MENSAH; DARKWA, 2013). Dessa maneira, verificou-se que o tratamento 3 apresentou maior valor de RC comparado aos demais tratamentos com temperaturas semelhantes e pressões maiores, sugerindo que a pressão ótima associada a temperatura de 160 °C não ultrapassa 15 MPa.

3.3 Propriedades físicas e energéticas dos briquetes

No geral, a absorção de água dos briquetes afeta seu transporte e armazenamento, além de reduzir o poder calorífico útil (ARAÚJO *et al.*, 2016). Os valores desse parâmetro são exibidos na Tabela 3. Pôde-se verificar que a taxa de absorção variou de 2,31 a 0,51 % nos tratamentos estudados. Observou-se que para os briquetes produzidos com pressão de 25 MPa, houve menores taxas de absorção. Este resultado é explicado pelo incremento da compactação, que reduz a área de contato com o meio, além de favorecer a plastificação da lignina, sobretudo na parte mais externa do briquete. De forma similar, há trabalhos que não obtiveram influência da pressão na taxa de absorção dos briquetes (ARAÚJO *et al.*, 2016; ESPUELAS *et al.*, 2020). Todavia, houve diferença entre as médias dos tratamentos de pressão de 15 e 20 MPa. Destaca-se que os maiores valores apresentados foram de tratamentos associados à temperatura de 140 °C. Desse modo, o efeito da pressão, nesta temperatura, na taxa de absorção não foi claro no presente estudo.

Tabela 3 – Desdobramento das diferentes temperaturas nas pressões estudadas: médias das taxas de absorção (TXA), taxa de expansão (TXE) e seus respectivos desvios-padrão.

Tratamento	P (MPa)	T (°C)	TXA (%)	TXE (%)
1	15	120	0,51c ^(0,25)	0,72b ^(0,71)
2	15	140	2,31a ^(0,11)	3,11a ^(0,39)
3	15	160	1,06b ^(0,10)	1,03b ^(0,23)
4	20	120	0,90b ^(0,15)	0,58b ^(0,85)
5	20	140	1,42a ^(0,27)	2,48a ^(1,24)
6	20	160	0,87b ^(0,84)	0,71b ^(0,28)
7	25	120	0,8a ^(0,21)	0,55a ^(0,35)
8	25	140	0,65a ^(0,13)	0,71a ^(0,38)
9	25	160	0,67a ^(0,18)	0,75a ^(0,76)

Ao se desdobrar a interação das diferentes pressões nas temperaturas utilizadas (Tabela 4), observou-se diferença estatística apenas nos tratamentos de briquetes produzidos em 140 °C. Novamente houve destaque negativo para o tratamento 2, que apresentou o maior valor. No entanto, salienta-se que a diferença entre todas as taxas observadas foi pouco significativa.

Além disso, a explicação dos valores baixos para TXA pode estar relacionado à diminuição dos grupos hidroxílicos dos componentes celulose e hemiceluloses dos caroços de açaí após o emprego de temperatura. Comportamento comumente observado em demais materiais lignocelulósicos, como a madeira (GÜNDÜZ; KORKUT; KORKUT, 2008). Dessa maneira, a água presente na biomassa *in natura* foi expelida com o auxílio da temperatura e posteriormente não encontrou sítios disponíveis para se ligar.

Tabela 4 – Desdobramento das diferentes pressões nas temperaturas estudadas: médias das taxas de absorção (TXA), taxa de expansão (TXE) e seus respectivos desvios-padrão.

Tratamento	T (°C)	P (MPa)	TXA (%)	TXE (%)
1	120	15	0,51a ^(0,25)	0,72a ^(0,71)
4	120	20	0,90a ^(0,15)	0,58a ^(0,85)
7	120	25	0,80a ^(0,21)	0,55a ^(0,35)
2	140	15	2,31a ^(0,11)	3,11a ^(0,39)
5	140	20	1,42b ^(0,27)	2,48a ^(1,24)
8	140	25	0,65c ^(0,13)	0,71b ^(0,38)
3	160	15	1,06a ^(0,10)	1,03b ^(0,23)
6	160	20	0,87a ^(0,84)	0,71b ^(0,28)
9	160	25	0,67a ^(0,18)	0,75a ^(0,76)

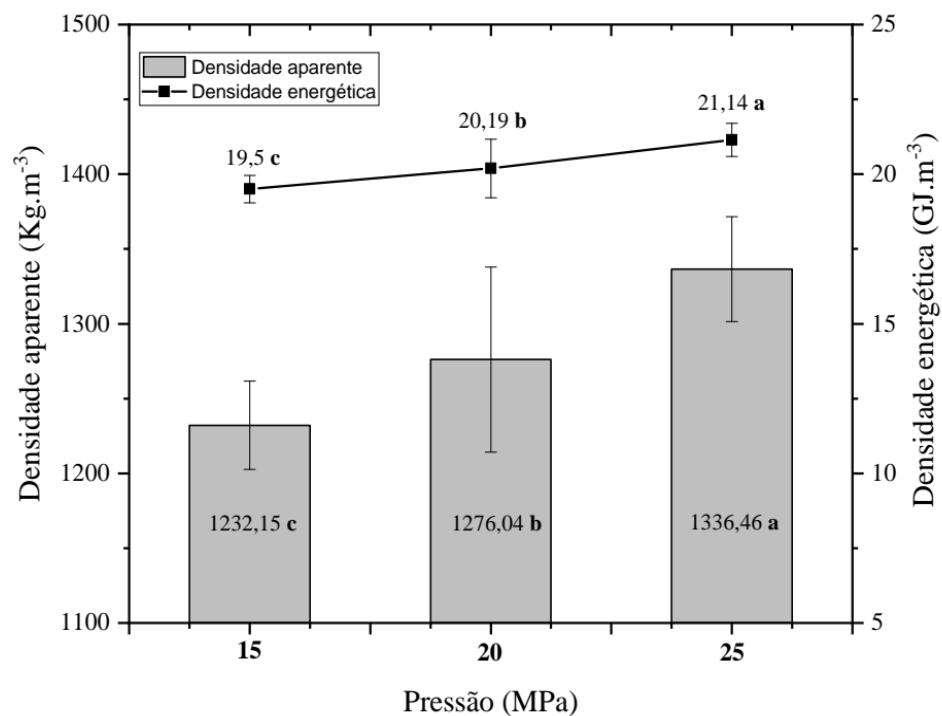
A taxa de expansão volumétrica trata da estabilidade dimensional dos briquetes ao relaxar após processo de compressão das partículas e está relacionada à resistência dos briquetes aos impactos no armazenamento e transporte (ARAÚJO *et al.*, 2016). Nesta pesquisa, essa característica variou pouco. Os tratamentos apresentaram valores máximo e mínimo de 3,11 e 0,55 %, respectivamente (Figura 3). Comparadas com as taxas de expansão de briquetes de *Eucalyptus spp.* (3,0 e 7,2 %) e *E. grandis* (4,1 e 18,2 %), aquelas observadas no presente estudo se mostraram qualitativamente superiores (ARAÚJO *et al.*, 2016). Já para briquetes de resíduos de café, as TXEs variaram ainda menos que os dos caroços de açaí, entre 0,3 a 1 % (SETTER *et al.*, 2020). Estes valores reduzidos podem se relacionar com a umidade inicial da biomassa *in natura* ser semelhante à dos briquetes.

Para densidade aparente (DA) e densidade energética (DE) não houve interação significativa entre os fatores temperatura e pressão. Dessa maneira, foi realizada a análise dos efeitos principais. A Figura 3 sumariza o efeito da pressão nessas duas características.

Os briquetes fabricados nas três diferentes pressões apresentaram valores de DA entre 1.232,15 e 1.336,46 kg.m⁻³, podendo serem considerados diferentes estatisticamente. No entanto, todos mostram-se superiores aos encontrados para biocombustíveis adensados produzidos a partir de outras biomassas lignocelulósicas: entre elas briquetes de resíduos de coníferas, com valores entre 944,38 e 1.078,39 kg.m⁻³ (GENDEK *et al.*, 2018) e briquetes de resíduos de mandioca, com DA entre 678 e 978 kg.m⁻³ (GRANADO *et al.*, 2021). Salienta-se que estas pesquisas utilizaram a densificação da biomassa apenas com auxílio de altas pressões,

portanto, o emprego de temperatura pode ter auxiliado no comportamento qualitativo superior dos briquetes de caroços de açaí.

Figura 3 – Efeito das diferentes pressões de produção de briquetes na densidade aparente à 12 % (DA) e na densidade energética (DE): suas respectivas médias e desvios-padrão.



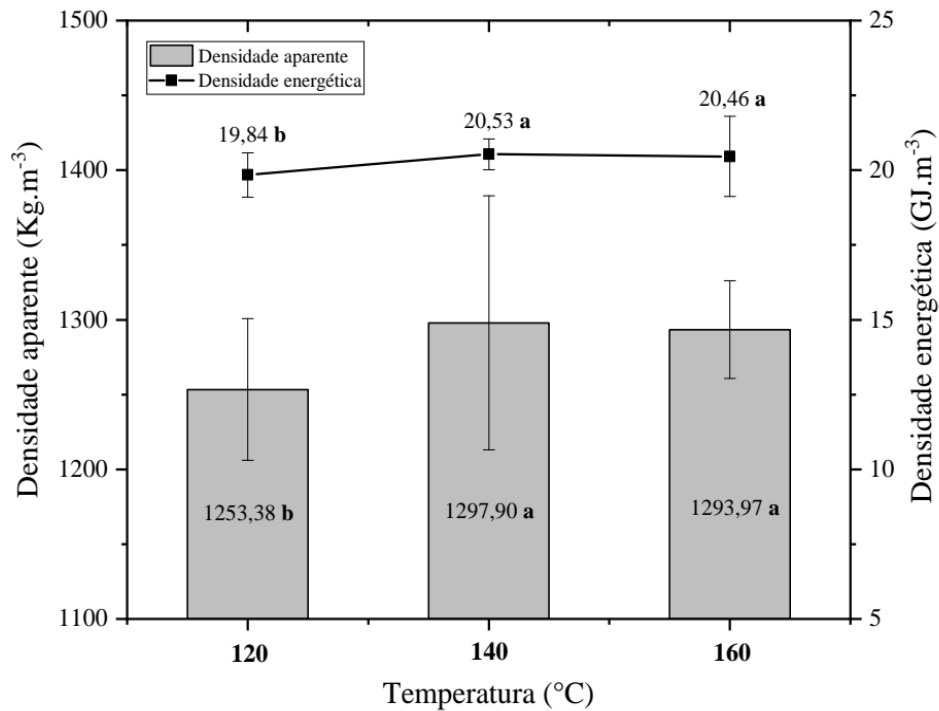
No geral, observou-se que a pressão foi significativa no incremento da densidade, tão como foi observado em estudos que avaliaram a maior faixa de pressão de compactação, entre 20 e 110 MPa, para produção de briquetes de biomassas florestais (CAVALLO; PAMPURO, 2017).

Ao se avaliar o efeito da pressão no incremento da densidade em relação a biomassa *in natura*, observou-se um ganho elevado. Sabe-se que a biomassa dos caroços de açaí possui densidade à granel de 459,68 kg.m⁻³, com umidade de 13 % (COSTA, 2018) . Desse modo, verificou-se que o aumento da densidade promovido pela compactação variou de 268 à 290,74 % para as pressões estudadas. Portanto, a compactação dessa biomassa mostrou-se benéfica, sobretudo para fins econômicos, pois a baixa densidade da biomassa aumenta os custos de transporte, além de apresentar menor densidade de energia (MARTINEZ *et al.*, 2019).

Os valores observados para DE apresentaram comportamento similar ao da densidade aparente e variou entre 19,50 e 21,14 GJ.m⁻³. Isto era esperado devido ao grau de intimidade com a propriedade física supracitada. O valor de DE indica o estoque de energia do combustível por unidade de volume. Quanto maior a densidade energética, maior será a quantidade de energia armazenada no briquete.

Na literatura, biomassas residuais compactadas apresentaram valores inferiores ou semelhantes aos dos briquetes de açai. Para briquetes produzidos (pressão de 8,27 MPa e temperatura de 120 °C) com diferentes proporções de resíduos de café e madeira de *Pinus sp.*, a DE mostrou-se entre 19,13 e 19,90 GJ.m⁻³ (MARTINEZ *et al.*, 2019). Para adensados produzidos com casca de *Eucalyptus sp.*, observou-se DE entre 21,46 e 22,09 GJ.m⁻³. Para briquetes fabricados com resíduos de madeira da mesma espécie o valor foi de 25,22 GJ.m⁻³ (SETTE JR *et al.*, 2018). Observou-se que os maiores valores de DE podem ser explicados pela densidade aparente igualmente superior, que foi influenciada pelo tamanho das partículas utilizadas, que possibilitaram melhor acomodação durante a compactação (NDINDENG *et al.*, 2015), portanto, geraram briquetes mais adensados.

Figura 4 – Efeito das diferentes temperaturas de produção de briquetes na densidade aparente à 12 % (DA) e na densidade energética (DE): suas respectivas médias e desvios-padrão.



Ao analisar o efeito da temperatura na densidade aparente e energética, observou-se incremento nas duas características para temperatura de 120 °C para as de 140 e 160 °C, que foram estatisticamente iguais. De forma similar, verificou-se que briquetes de resíduos agroflorestais produzidos entre 130 e 200 °C e 7,85 e 11,77 MPa apresentaram elevação da densidade aparente, de modo que o efeito da temperatura foi de maior magnitude quando comparado ao incremento da pressão, devido à diferença relativamente pequena entre as pressões de compactação (SOUZA; VALE, 2017).

Já para estudos dos parâmetros de produção de briquetes de espiga de milho, verificou-se que o incremento da temperatura tão como de pressão auxiliaram no aumento da densidade dos biocombustíveis gerados (OKOT; BILSBORROW; PHAN, 2018). Todavia, a densidade aparente atingiu valores de até 1 058,20 kg.m⁻³, que são inferiores aos encontrados para os briquetes de caroços de açaí.

Verificou-se que todas as temperaturas estudadas auxiliaram na produção de briquetes com DE (> 18 GJ.m⁻³) comparáveis ao carvão e adequados para serem usados para co-queima de caldeiras movidas a carvão (SONG *et al.*, 2021). Salienta-se que o emprego de briquetes

oriundos de resíduos de biomassa tem o potencial de gerar calor e energia com custo reduzido, além de amenizar a poluição causada pela queima de carvão e ser de carbono neutro (FENG; ZHANG; WU, 2018; PANG, 2019).

4. Conclusão

A biomassa residual de caroços de açaí possui características adequadas para sua utilização com finalidades bioenergéticas. O carbono fixo é elevado e favorece a resistência térmica do biocombustível. O teor de cinzas é baixo, de modo que não influencia a geração de energia por queima direta, além de auxiliar a conversão por processos termoquímicos ao diminuir danos a equipamentos. O teor de lignina é elevado e pode favorecer a aglutinação entre as partículas e, conseqüentemente, aumentar a resistência mecânica de briquetes produzidos.

Os parâmetros de produção (temperatura e pressão) influenciam na qualidade físico-mecânica e energética dos briquetes de caroços de açaí. Observa-se que a temperatura tem efeito positivo de maior magnitude nas características avaliadas em relação à pressão. A resistência à compressão diametral é maior para briquetes fabricados em 160 °C e 15 MPa, indicando que a lignina pode atuar como aglutinante entre as partículas nesta temperatura elevada, no entanto, com o incremento de pressão a resistência não é favorecida devido ao limite de resistência dos caroços de açaí à compactação.

Para taxa de absorção se observa que a maior pressão (25 MPa) diminuiu as taxas de absorção, devido a redução da área de contato com o meio e melhora na plastificação da lignina, sobretudo na parte mais externa do briquete. A temperatura afeta estatisticamente apenas briquetes produzidos em 140 °C, porém a diferença entre as taxas observadas nas demais temperaturas foi ínfima e favorece a qualidade física dos briquetes. Para a taxa de expansão se verifica a mesma influência dos parâmetros de produção. Os briquetes apresentam taxas melhores qualitativamente ou semelhantes àquelas encontradas demais biocombustíveis adensados verificados na literatura.

A densidade aparente à 12 % e densidade energética deste estudo não apresentaram significância para a interação entre temperatura e pressão. Todavia, vê-se que essas características dos briquetes são favorecidas pelo incremento de pressão, sobretudo a maior pressão estudada (25MPa), cujos valores foram estatisticamente superiores. A temperatura também auxilia no incremento das densidades, sendo as temperaturas de 140 e 160 °C consideradas iguais pelo teste de comparação de médias empregado. Todas as condições de produção de briquetes estudadas favoreceram a melhora da densidade aparente em relação à

biomassa residual de caroços de açaí obtida na literatura. De forma geral, todas as densidades energéticas dos briquetes produzidos no presente estudo são comparáveis a de carvão e adequados para co-queima em caldeiras.

Por fim, conclui-se que entre os parâmetros de produção estudados a temperatura de 160 °C e pressão de 15 MPa gera briquetes com características adequadas para finalidades energéticas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR ISO 11093-9: Papel e cartão – Ensaio de tubetes – Parte 9: determinação da resistência ao esmagamento. Rio de Janeiro; 1985.

AHMAD, M. S. *et al.* Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 708–713, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.090>>.

ALMEIDA, A. V. C. *et al.* Appreciation of acai core of a pulp producer from Ananindeua/PA: proposal of reverse channel structure oriented by NPSW and reverse logistics. **Revista Gestão da Produção Operações e Sistemas**, v. 12, n. 4, p. 59–83, 2017.

ALVAREZ-CHAVEZ, B. J. *et al.* Biomass and Bioenergy Physical , chemical , thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality : A critical review. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 128, n. May, p. 105333, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105333>

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM D1107-96, Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1996.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM D1762-84, Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ARAÚJO, S. *et al.* Effect of a mild torrefaction for production of eucalypt wood briquettes under different compression pressures. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 181–186, 2016.

BELLO, R. S.; ONILUDE, M. A. Effects of critical extrusion factors on quality of high-density briquettes produced from sawdust admixture. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], n. xxxx, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.468>

BARONI, E. G. *et al.* The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 123, n. 2, p. 909–917, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4707-9>

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. [S.l.]: Editora Interciência, 2010.

BRAND, M. A. *et al.* Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116–123, 1 out. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148117302756>>. Acesso em: 27 out. 2019.

- BUFALINO, L. *et al.* Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 2018.
- CAILLAT, S.; VAKKILAINEN, E. Large-scale biomass combustion plants: An overview. **Biomass Combustion Science, Technology and Engineering**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013. p. 189–224.
- CAO, Z. *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Correlations between the compressive strength of the hydrochar pellets and the chemical components : Evolution and densification mechanism. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 152, n. October, p. 104956, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104956>>.
- CAVALLO, E.; PAMPURO, N. Effects of compressing pressure on briquettes made from woody biomass. **Chemical Engineering Transactions**, [S. l.], v. 58, p. 517–522, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET1758087>
- 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**, v. 44, p. 847–866, 2015.
- COSTA, J. S. **Biomassa residual para uso energético no estado do Pará**. 2018. [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1809-98232013000400007>
- CURTIS, P. G. *et al.* Classifying drivers of global forest loss. **Science**, v. 361, n. 6407, p. 1108–1111, 2018.
- DIRZO, R.; RAVEN, P. H. Global state of biodiversity and loss. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 28, p. 137–167, 2003.
- ESPUELAS, S. *et al.* Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing. **Fuel**, [S. l.], v. 278, n. June, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118310>
- FENG, C.; ZHANG, M.; WU, H. Trace Elements in Various Individual and Mixed Biofuels: Abundance and Release in Particulate Matter during Combustion. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 5978–5989, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00503>
- FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. ExpDes : An R Package for ANOVA and Experimental Designs. [S. l.], n. November, p. 2952–2958, 2014.
- GARCIA, D. P. *et al.* Assessment of plant biomass for pellet production using multivariate statistics (PCA and HCA). **Renewable Energy**, v. 139, p. 796–805, 2019.
- GARCIA, E. A. *et al.* Chemical analysis of wood with bark in short rotation forestry systems. **Revista Arvore**, v. 40, n. 1, p. 163–171, 2016.

- GENDEK, A. *et al.* Evaluation of selected physical and mechanical properties of briquettes produced from cones of three coniferous tree species. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, n. January, p. 173–179, 2018.
- GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reations. New York: John Wiley & Sons, 1971. p. 241-266.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. *O Papel*, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.
- GRANADO, M. P. P. *et al.* Effects of pressure densification on strength and properties of cassava waste briquettes. **Renewable Energy**, v. 167, p. 306–312, 2021.
- GÜNDÜZ, G.; KORKUT, S.; KORKUT, D. S. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyanı Black Pine (*Pinus nigra Arn. subsp. pallasiana var. pallasiana*) wood. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2275–2280, 2008.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2020. **Produção Agrícola municipal (PAM)**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em 21 fev. 21.
- ITAI, Y. *et al.* Numerical and experimental assessment of a downdraft gasifier for electric power in Amazon using açai seed (*Euterpe oleracea* Mart.) as a fuel. **Renewable Energy**, v. 66, p. 662–669, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.007>>.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337–359, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>>.
- KUMAR, R. M. D.; ANAND, R. Production of biofuel from biomass downdraft gasification and its applications. **Advanced Biofuels: Applications, Technologies and Environmental Sustainability**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 129–151.
- LIMA, M. D. R. *et al.* Logging wastes from sustainable forest management as alternative fuels for thermochemical conversion systems in Brazilian Amazon. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, n. December 2019, 2020.
- LIU, Y. *et al.* Application of the self-heat recuperation technology for energy saving in biomass drying system. **Fuel Processing Technology**, v. 117, p. 66–74, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.007>>.
- LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K.. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 270, n. June, p. 294–302, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.021>>.

MARENGO, J. A. On the Hydrological Cycle of the Amazon Basin : a Historical Review And Current State-Of-The-Art. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.21, n.3a, p 1-19, 2006.

MARTINEZ, C. L. M. *et al.* Production and characterization of coffee-pine wood residue briquettes as an alternative fuel for local firing systems in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, n. June 2018, p. 70–77, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.013>>.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.

MOULIN, J. C. *et al.* Efeito dos extrativos e temperatura de carbonização nas características energéticas de resíduos madeireiros da amazônia. **Cerne**, v. 23, n. 2, p. 209–218, 2017.

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, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>>.

NUREK, T. *et al.* The effect of temperature and moisture on the chosen parameters of briquettes made of shredded logging residues. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 130, n. April, p. 105368, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105368>

OKOT, D. K.; BILSBORROW, P. E.; PHAN, A. N. Effects of operating parameters on maize COB briquette quality. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 112, n. January, p. 61–72, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.015>

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 589–597, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>

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

QUEIROZ, L. S. *et al.* Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, n. May, p. 110868, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>>.

SANTOS, V. O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>>.

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

SATO, M. K. *et al.* Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.022>>.

SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES E REMOÇÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA – SEEG, Observatório do Clima. Disponível em: <http://seeg.eco.br>. Acesso em 19 out. 2020.

SETTE JÚNIOR, Carlos Roberto *et al.* Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial Crops and Products**, v. 122, n. May, p. 209–213, 2018.

SETTER, C. *et al.* Influence of particle size on the physico-mechanical and energy properties of briquettes produced with coffee husks. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020.

SETTER, C. *et al.* Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, v. 261, n. September 2019, 2020.

SETTER, C. *et al.* The effects of kraft lignin on the physicochemical quality of briquettes produced with sugarcane bagasse and on the characteristics of the bio-oil obtained via slow pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 210, n. August, p. 106561, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106561>>.

SONG, B. *et al.* Producing a high heating value and weather resistant solid fuel via briquetting of blended wood residues and thermoplastics. **Fuel**, [S. l.], v. 283, n. September 2020, p. 119263, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119263>

SOUZA, F.; VALE, A. T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa Florestal Brasileira**, [S. l.], v. 36, n. 88, p. 405, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4336/2016.pfb.36.88.879>

VIRMOND, Elaine *et al.* Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952–1961, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>

WALKER, W. S. *et al.* The role of forest conversion, degradation, and disturbance in the carbon dynamics of Amazon indigenous territories and protected areas. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 117, n. 6, p. 3015–3025, 2020.

ARTIGO 2: Pirólise de Briquetes de Caroços de Açaí: Investigação dos Parâmetros Cinéticos e Análise do Rendimento em Bio-Óleo por meio da Metodologia de Superfície de Resposta

Oliveira, P.R.S.¹, Trugilho, P.F.¹, Oliveira, T.J.P.²

¹Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

²Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

RESUMO

Na Amazônia, a extração e cultivo do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) liga-se a geração de resíduos com impacto ambiental para agroindústria e meio urbano. O emprego energético dessa biomassa residual auxiliaria em sua mitigação, além de diversificar a matriz energética. Por meio da pirólise ocorre a conversão da biomassa em demais biocombustíveis, com destaque para o bio-óleo. Desse modo, o objetivo deste estudo foi investigar a cinética da pirólise dos caroços de açaí, por meio de análise termogravimétrica (TGA) e otimizar o processo de pirólise lenta dos briquetes de caroços de açaí de acordo com diferentes condições de temperatura e taxa de aquecimento para maximização do rendimento em bio-óleo. Para TGA da biomassa foi utilizada temperatura até 900 °C sob atmosfera de nitrogênio em diferentes taxas de aquecimento, ou seja, de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹. A energia de ativação (E_a) foi calculada segundo os métodos isoconversionais diferencial e integral de Friedman e Flynn Wall Ozawa (FWO), respectivamente. Para pirólise lenta dos briquetes de caroços de açaí foram testadas três taxas de aquecimento: 5, 10 e 15 °C.min⁻¹, e três temperaturas: 400, 450 e 500 °C. O tempo de residência foi de 60 minutos. Posteriormente, foram determinados os rendimentos do processo por meio das relações entre as respectivas massas de bio-óleo, *biochar* pela massa seca dos briquetes utilizados. Utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta para otimização do rendimento em bio-óleo (RB). Desenvolveu-se o ajuste de equação polinomial quadrática e de um modelo reduzido. Em seguida, a análise de variância foi empregada, assim como indicação dos coeficientes de determinação e teste para falta de ajuste. Como resultados, as energias de ativação médias foram de 169,91 e 155,82 kJ.mol⁻¹ para os modelos de Friedman e FWO, respectivamente. O modelo FWO foi o destaque, devido aos elevados coeficientes de determinação, além de estar em consonância com outros trabalhos. Os resultados indicaram maior RB com o incremento da taxa de aquecimento associadas à temperatura de até 450 °C. Com o incremento de temperatura, observou-se melhora para RB, mas com associação à taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Observou-se que a partir de temperaturas de 442 °C e 11,93 °C.min⁻¹ ocorre um ponto de inflexão para otimização de RB. Conclui-se que a maximização do rendimento em bio-óleo ocorre em temperatura mais branda associada à taxas elevadas ou em temperaturas elevadas e taxas baixas. Todavia as diferentes condições da pirólise tendem a gerar produtos de qualidades diferentes, devido as condições de clivagem das ligações associadas aos caroços de açaí.

Palavras-chave: Biomassa residual; Amazônia; TGA; Métodos isoconversionais; Análise de Superfície de Resposta.

1. Introdução

A demanda energética atual é suprida sobretudo por fontes fósseis não renováveis. De acordo com dados da International Energy Agency – IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019), os combustíveis fósseis representaram 81,3% da produção mundial de energia no ano de 2017. Além do esgotamento destes recursos, vê-se o aumento da degradação ambiental por meio da emissão de gases de efeito estufa (GEE), poluição em áreas urbanas e poluição da água por derramamento de óleo (NANDA *et al.*, 2015).

O crescimento populacional endossa o cenário preocupante, pois até 2050 a Terra passará a ter 9,75 bilhões de habitantes (UNITED NATIONS, 2019). Desse modo, desafios complexos que envolvem a forma de exploração dos recursos naturais deverão acontecer. Como abastecer a toda população de maneira sustentável e com menor impacto na mudança do clima? A resposta não é simples. No entanto, sabe-se que deve ocorrer uma mudança de paradigma no consumo e uso dos recursos energéticos.

Nesse contexto, as fontes renováveis mostram-se de uso potencial para geração de energia, pois exibem baixa emissão de GEE e são capazes de mediar diferenças temporais entre oferta e procura de energia (HAKKARAINEN; HANNULA; VAKKILAINEN, 2019). Dentre elas, a bioenergia – isto é, aquela que provém da biomassa – ganha destaque devido seu fácil estoque e possibilidade de uso sob demanda de acordo com as necessidades do mercado (SZARKA *et al.*, 2013).

O Brasil é uma potência agrícola-florestal e dispõe de grande variedade de resíduos agroindustriais cujo tratamento seria vantajoso frente à crescente necessidade de geração de energia e mitigação de impactos globais e locais (GONÇALVES *et al.*, 2013).

Em escala regional, destaca-se a extração e cultivo do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) na Amazônia. Por meio do processamento mecânico entre frutos e água se obtém o suco, muito apreciado pelos nativos. No entanto, a popularização do açaí como "superalimento" o transformou em uma *commodity* global de alta demanda, passando a ser vendido como produtos farmacêuticos e alimentícios de maior valor agregado (BRONDÍZIO, 2004).

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, o relatório Municipal de Produção Agrícola Municipal (PAM), de 2015 a 2019, a colheita agrícola nacional de açaí aumentou 38 % a partir de valores acima de 1 milhão de toneladas (IBGE, 2020).

O aumento da produção está ligado intrinsecamente à geração de resíduos. Se utiliza dos frutos apenas o epicarpo. Então, o que resta é o caroço, que corresponde a 81 % do volume total do fruto processado (BUFALINO *et al.*, 2018). Menciona-se que é criado um passivo ambiental não apenas para as agroindústrias, mas um resíduo urbano, já que existem inúmeras pequenas beneficiadoras que fazem uso do fruto nas cidades da região norte do país.

Busca-se estratégias para se converter a biomassa em combustíveis secundários de características alinhadas ao emprego energético eficiente (MUAZU; STEGEMANN, 2015). Cita-se a briquetagem como via de transformação que gera biocombustível sólido de fácil transporte e armazenamento e com maior energia por unidade de volume em relação a biomassa de origem (GROVER; MISHRA, 1996). Somado a este processo, destaca-se a pirólise como processo de tecnologia consolidada e promissora na conversão da biomassa em biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos (CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014).

A vantagem da pirólise é tornar possível a maximização de um produto ao se alterar as condições do processo (MARTÍN-LARA *et al.*, 2017). Dentre os produtos, a fração sólida (*biochar*) pode ser empregada na combustão direta, como condicionante e remediador do solo (BIS *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2015), tão como precursor de carvão ativado de alta área superficial e estabilidade térmica (KONWAR; BORO; DEKA, 2014). A fração líquida (bio-óleo) pode ser utilizada na geração direta de energia e calor ou sofrer aprimoramentos para biocombustíveis mais eficientes (DHYANI; BHASKAR, 2018) e produtos de interesse nas indústrias farmacêutica e química (LINDFORS *et al.*, 2014).

Espera-se que o processo de pirólise opere em sua capacidade máxima para geração de energia, portanto se faz necessário a compreensão da cinética da pirólise dos caroços de açaí. Deve ser enfatizado que estudos nesta área são ainda incipientes (SANTOS *et al.*, 2020) e podem ser reforçados.

Desse modo, o objetivo deste estudo foi investigar a cinética da pirólise dos caroços de açaí, por meio de análise termogravimétrica e modelos de reação global, e otimizar o processo de pirólise lenta de acordo com diferentes condições de temperatura e taxa de aquecimento para maximização do rendimento em bio-óleo.

2. Material e métodos

2.1. Preparo e caracterização da biomassa *in natura*

Inicialmente, foi realizada redução desta biomassa em moinho da marca Nogueira, modelo DPM-4 e em moinho de facas do tipo Willey, com rotação de 150 rpm e peneira de corte de 0,5 mm.

A caracterização da biomassa *in natura* foi realizada por meio de análises químicas e térmica. Foram realizadas determinações das composições químicas imediata, molecular e elementar, tal como do poder calorífico. Inicialmente, se fez a classificação em função da granulometria por meio de um conjunto de peneiras. O material foi separado para análise química imediata, de componentes moleculares e poder calorífico superior utilizando a fração retida entre as peneiras de 40 e 60 mesh.

Para composição química imediata, que consiste na determinação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, os procedimentos foram realizados em duplicata e se seguiu as recomendações da norma D1762-84 da American Society for Testing and Material (ASTM, 2013).

A composição química molecular é dada pelos teores de lignina, holocelulose, extrativos totais e cinzas. Foram feitas determinações em triplicata. O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner (1986), e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico de acordo com a metodologia proposta por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel. Para a quantificação dos teores de extrativos totais do caroço de açaí, foram consideradas as metodologias previstas na norma ASTM D1107-96 (ASTM, 2013).

Para se determinar o poder calorífico superior se utilizou a bomba calorimétrica digital adiabática modelo IKA C-200 de acordo com a norma ASTM D5865-02. O método se baseia na variação da temperatura da água no tanque durante a combustão da amostra. Para estes ensaios, serão adotadas determinações em duplicata.

2.2. Análise Termogravimétrica

O analisador termogravimétrico Shimadzu TGA/DTG-60H foi utilizado para os ensaios. A atmosfera usada foi de gás inerte (N₂) com alta pureza (99,999) e com fluxo de 30 mL.min⁻¹. Amostras de cerca de 4 mg, previamente classificadas entre peneiras de 40 e 60 mesh, foram colocadas em cadinhos de alumina e aquecidos da temperatura ambiente até 900 °C para avaliar a decomposição térmica dos caroços de açaí. As taxas de aquecimento usadas foram

de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹. Os dados de perda de massa das amostras e o tempo e temperatura foram usados para determinar os valores de energia de ativação (Ea). Os modelos de reação global de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa foram utilizados. O valor de conversão (α) variou de 0,05 a 0,50 para esse estudo, que corresponde ao intervalo que os modelos estimam com êxito a Ea.

2.2.1. Modelo de Friedman

O modelo de Friedman trata-se do método isoconversional diferencial consolidado (FRIEDMAN, 1964) e popular na literatura para modelagem de reações de pirólise (SOBEK; WERLE, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Este método avalia a energia de ativação (Ea) em função do valor de conversão (α). Admite-se que a função de conversão $f(\alpha)$ permanece constante, o que implica que a degradação da biomassa é independente da temperatura e depende apenas da taxa de perda de massa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). A Equação (1) de Friedman é mostrada na equação 1.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta \frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{Ea}{RT} \quad (1)$$

Para cada α , um gráfico de β (da/dT) versus $1/T$ gera uma linha reta, cuja inclinação pode ser utilizada para estimar a energia de ativação do material (Ea) (BUDRUGEAC; HOMENTCOVSCHI; SEGAL, 2001).

2.2.2. Modelo de Flynn-Wall-Ozawa

O modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) foi originalmente proposto por Flynn e Wall (1966) e Ozawa (OZAWA, 2000). Trata-se de um método isoconversional integral linear muito empregado na determinação de parâmetros cinéticos (VYAZOVKIN *et al.*, 2011), além de evitar erros relacionados à seleção de um modelo de reação específico (HEYDARI; RAHMAN; GUPTA, 2015). Baseia-se no pressuposto que a energia de ativação aparente seja constante ao longo da duração da reação (isto é, de $t = 0$ a $t = \alpha$, em que $t = \alpha$ é o tempo na conversão α) (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). O método integral FWO é baseado na aproximação numérica proposta por Doyle (DOYLE, 1961), conforme a Equação 2.

$$\ln p(x) \cong -2,315 - 0,4567x \quad (2)$$

Sendo = $20 \leq x \leq 60$.

Desse modo, a equação do modelo FWO pode ser descrita com auxílio da Equação 3:

$$\log \beta = \left(A \frac{Ea}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{Ea}{RT} \quad (3)$$

O valor de energia de ativação pode ser calculado a partir do declive de $\log \beta$ versus $1/T$ obtido a partir de curvas térmicas registradas em várias taxas de aquecimento, no qual se obtém linhas paralelas para um grau fixo de conversão.

2.3. Produção de briquetes

A biomassa residual utilizada foi reduzida e classificada em peneira de 32 mesh (0,5 mm), posteriormente homogeneizada a umidade de 12 % por meio de acondicionamento em câmara de climatização de temperatura de 20 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 65 ± 6 %. Os briquetes foram produzidos por meio de molde cilíndrico de aço inox com diâmetro de 7 cm e altura de 10 cm e compactados com auxílio de prensa hidráulica (Marconi, modelo MA 098/A110) por 15 minutos, sob condições de pressão de 15, 20 e 25 MPa; e temperatura de 120, 140 e 160 °C.

2.4. Processo de pirólise lenta

Foram estudadas diferentes condições de pirólise lenta, as quais se submeteu cerca de 300 g de briquetes produzidos. Foram testadas três taxas de aquecimento, variando de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹; e três temperaturas, variando de 400, 450 e 500 °C. O tempo de residência foi padronizado em 60 minutos. Dessa maneira, o procedimento experimental da pirólise lenta consistiu em um planejamento fatorial 3^k com dois pontos centrais, em que foram analisados os comportamentos das variáveis: temperatura final e taxa de aquecimento, totalizando assim 11 tratamentos (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros empregados na pirólise lenta

Tratamentos	Variáveis independentes	
	Temperatura final (°C)	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)
1	400 (-1)	5 (-1)
2	400 (-1)	10 (0)
3	400 (-1)	15 (+1)
4	450 (0)	5 (-1)
5	450 (0)	10 (0)
6	450 (0)	15 (+1)
7	500 (+1)	5 (-1)
8	500 (+1)	10 (0)
9	500 (+1)	15 (+1)
10	450 (0)	10 (0)
11	450 (0)	10 (0)

* (-1) e (+1) são os níveis de variação dos fatores.

A unidade experimental utilizada foi um reator tubular de leito fixo de aço inox com 10 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. Acoplado a parede do reator havia resistências elétricas, termopares e controladores de temperatura, além de um sistema de condensação e depósito para o bio-óleo produzido (fração líquida advinda da condensação dos vapores).

Os rendimentos do processo foram tomados por meio das relações entre as respectivas massas de bio-óleo, *biochar* pela massa seca dos briquetes utilizados. O rendimento em gases não-condensáveis foi obtido por diferença. Os rendimentos gravimétricos dos produtos finais da pirólise, em base seca, foram calculados conforme as Equações 4, 5 e 6.

$$\text{Rendimento em bio-óleo, RB (\%)} = \frac{\text{Massa do bio-óleo (g)}}{\text{Massa do briquete seco (g)}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Rendimento em biochar, RBC (\%)} = \frac{\text{Massa do biochar (g)}}{\text{Massa do briquete seco (g)}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Rendimento em gases, RG (\%)} = 100 - (\text{RB (\%)} - \text{RBC (\%)}) \quad (6)$$

2.5. Análise estatística para Metodologia de Superfície de Resposta

Os resultados obtidos para rendimento em bio-óleo (RB) foram analisados considerando planejamento fatorial 3^k e dois pontos centrais adicionais. Primeiro, foi desenvolvida uma relação matemática geral entre RB e variáveis independentes. Posteriormente se buscou os coeficientes de desenvolvimento da correlação matemática aberta. Obteve-se uma equação polinomial quadrática e um modelo reduzido para prever a condição ideal. Desta maneira, foi possível estudar as condições ótimas de rendimento. Foi utilizado o software estatístico R Core Team, versão 1.4.1103 (2020), com auxílio do pacote rsm (LENTH, 2009).

Em seguida, a análise de variância foi empregada para analisar o resultado do processo de otimização. Além disso, foram analisados os coeficientes de determinação (R^2) e determinação ajustado (R^2_{aj}) para autenticar a confiabilidade do modelo desenvolvido, além da realização do teste F para a falta ajustamento do modelo. Por fim, o impacto dos efeitos principais de interação de variáveis de processo independentes na resistência à compressão diametral foi examinado por gráfico de superfície de resposta e de contorno.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da biomassa *in natura*

Os resultados da caracterização química e energética dos resíduos de açaí estão apresentados na Tabela 2. A discussão destes dados foi apresentada previamente no trabalho anterior (Artigo 1).

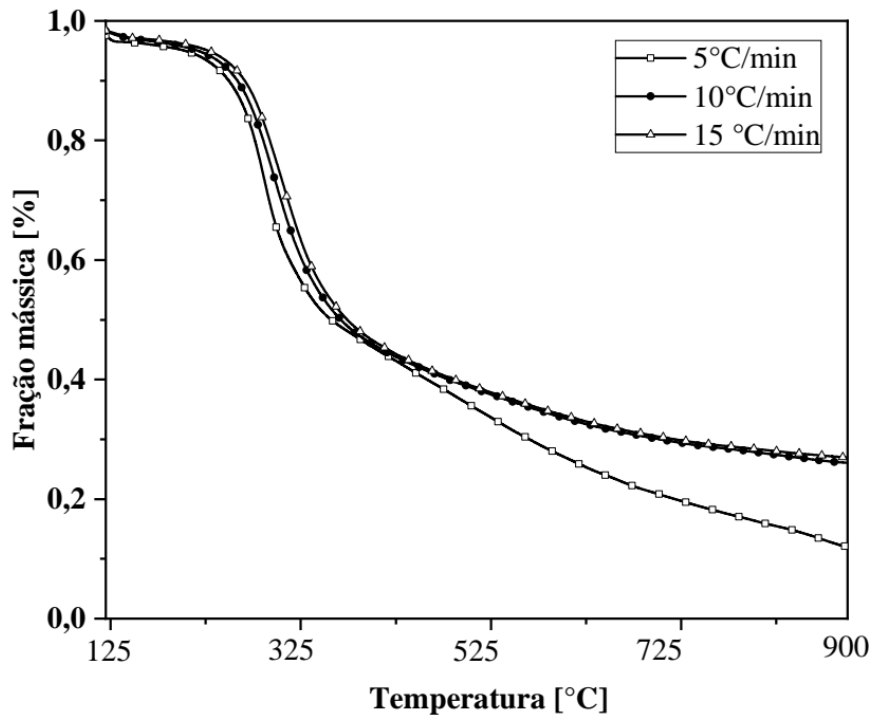
Tabela 2 – Propriedades químicas e energéticas da biomassa residual de caroços de açaí (dados em base seca).

Propriedades	Caroços de açaí
<i>Composição química imediata</i>	
Umidade (%)	10,66 ^(1,02)
Materiais voláteis (%)	73,92 ^(1,28)
Carbono fixo (%)	24,64 ^(0,84)
Cinzas (%)	1,44 ^(0,53)
<i>Composição química molecular</i>	
Lignina (%)	34,04 ^(1,85)
Holocelulose (%)	51,94 ^(1,49)
Extrativos totais (%)	12,58 ^(0,39)
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	19,83 ^(0,18)

3.2. Análise termogravimétrica

As curvas de perda de massa (TG) e suas derivadas (DTG) obtidas experimentalmente para as três taxas de aquecimento estudadas são apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 1 – Curvas de termogravimetria de caroços de açaí em três taxas de aquecimento.



No presente estudo, as curvas nas taxas de aquecimento de 10 e 15 °C apresentaram o mesmo padrão de perda de massa. Para a taxa de 5 °C, houve uma degradação intensificada em temperaturas maiores. Este resultado também ocorreu de forma similar em outros estudos de caroços de açaí (SANTOS *et al.*, 2020). Pôde-se observar que o incremento da taxa de aquecimento levou ao deslocamento das curvas TG para temperaturas mais altas. Tal comportamento pode ser atribuído à variação do fluxo de calor dentro das partículas de biomassa, de modo que em baixas taxas de aquecimento, o aquecimento ocorre de forma mais gradual, proporcionando melhor transferência de calor para o interior e entre as partículas (SETTER *et al.*, 2020).

De forma geral, podemos agrupar o processo de degradação térmica da biomassa em três etapas principais: desidratação, desvolatilização e carbonização. Com auxílio das curvas TG verificou-se que a primeira etapa ocorre entre a temperatura ambiente e aproximadamente 125 °C, na qual ocorrem principalmente a perda de água e compostos voláteis de baixo peso molecular. Em faixa semelhante outra pesquisa com caroços de açaí, particionados em fibras e endocarpo, observou o mesmo comportamento de degradação. Neste estudo se observou que

9% da massa da fibra e 12% da massa do endocarpo foram degradados até cerca de 120 °C (BUFALINO et al., 2018). No entanto, o mesmo não foi observado para os estudos de Souto et al. (2021), que notaram ligeira variação de massa para os caroços de açaí apenas na temperatura de 200 °C, além de verificar, separadamente, que as fibras e o endocarpo tiveram perda de massa de aproximadamente 10% até essa temperatura. Para Santos et al. (2020), na faixa de temperatura de 30 a 187 °C houve pequena perda de massa (6 %), igualmente atribuída à perda de água ou a compostos orgânicos voláteis de baixo ponto de ebulição.

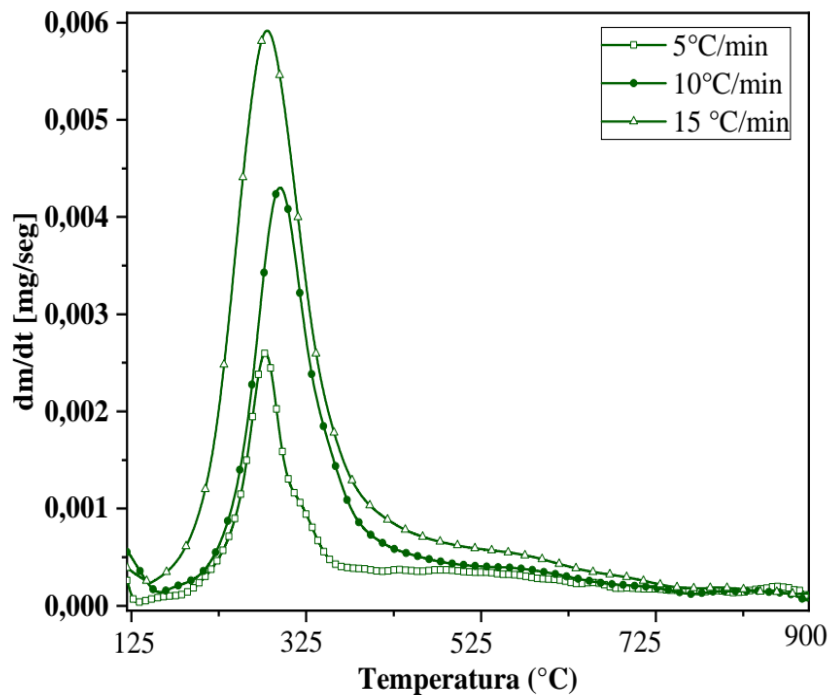
O segundo estágio foi observado na faixa de temperatura de 125 a 425 °C e corresponde a fase de desvolatilização dos componentes químicos, principalmente hemiceluloses e celulose. Observou-se que a degradação destes dois polímeros estão alinhados à outras pesquisas com caroços de açaí, em que foi observado este estágio da degradação dos caroços de açaí em faixa entre 187 e 410 °C e indicaram elevada perda de massa, de cerca de 44 % (SANTOS *et al.*, 2020). De maneira geral, as hemiceluloses possuem estrutura de baixo grau de polimerização, que a torna mais suscetível à degradação térmica em temperaturas entre 190 e 320 °C. Ao passo que a celulose inicia sua decomposição em temperatura superior a 300 °C, pois requer mais energia para romper suas ligações de cadeia longa (ONG *et al.*, 2019).

No terceiro estágio, que se estabeleceu em temperaturas superiores 425 °C, ocorreu a degradação de macromoléculas mais resistentes termicamente, sobretudo a lignina, e dos sólidos carbonados gerados na pirólise. Embora a lignina possua ampla faixa de degradação, entre 160 e 900 °C (YANG *et al.*, 2007), sua perda de massa é expressada nas curvas de TGA após temperaturas mais elevadas, devido à sua natureza aromática e altamente ramificada, que promovem degradação lenta. Dessa maneira, pôde-se inferir que a perda gradual de massa a partir de temperaturas mais elevadas é explicada pelo elevado teor de lignina presente no material (> 34 %). De forma semelhante, observou-se que os caroços de açaí tiveram degradação da lignina em temperaturas acima de 400 °C para taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ (SANTOS *et al.*, 2020) ou de 350 °C para taxa de 10 °C.min⁻¹ (ALMEIDA *et al.*, 2021).

Por fim, as curvas de TGA sugerem que com o incremento na taxa de aquecimento de 5 para 10 e 15 °C.min⁻¹, aumenta o resíduo sólido. Esse comportamento de aumento sequencialmente também foi visto em amostras de serragem de madeiras ao se analisar TA variando de 5 a 25 °C.min⁻¹ (MISHRA; MOHANTY, 2018). Pode-se inferir que a menor taxa de aquecimento favoreceu, portanto, a eficiência na transferência de calor de partículas da

biomassa, resultando em degradação mais homogênea e que diminuiu a fração sólida final. Comportamento este já confirmado na literatura (KUMAR *et al.*, 2019; LAOUGÉ; MERDUN, 2020).

Figura 2 – Derivada das curvas da termogravimetria de caroços de açaí em três taxas de aquecimento.



Para as curvas DTG houve um pico amplo e de intensidade crescente de acordo com o incremento da taxa de aquecimento. Isso mostra que a maioria dos eventos de volatilização térmica dos caroços de açaí ocorreram na faixa de temperatura com limites definidos entre 125 e 425 °C. Os picos observados nessa faixa foram de 280, 297 e 282 °C nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹, respectivamente. De maneira diferente foi observado nos estudos de Queiroz *et al.* (2020), que puderam observar dois picos de perda de massa. O primeiro com 36% de degradação da biomassa de caroços de açaí ocorreu entre 250 e 310 °C e foi atribuída à decomposição das hemiceluloses. O segundo degradou cerca de 12 % da massa e ocorreu entre 329 e 363 °C e foi atribuído principalmente à decomposição da celulose. A diferença entre o comportamento térmico dos materiais utilizados pode ser explicado pela diferença de composição química que afeta amplamente a decomposição térmica (MISHRA; MOHANTY, 2018).

Além disso, vê-se que a decomposição foi lenta e ocorreu em ampla faixa de temperatura, corroborando com a afirmação de que a lignina presente na biomassa aumenta o tempo de sua pirólise (PASANGULAPATI *et al.*, 2012). Ademais, estudos avaliaram que a lignina contribui significativamente na presença de compostos fenólicos no bio-óleo gerado por meio da pirólise (ZONG *et al.*, 2020), que é visado como produto químico de alto valor (ZERVA *et al.*, 2021). Para Santos *et al.* (2020) a faixa encontrada também torna os caroços de açaí adequados para utilização em processos termoquímicos, como gaseificação, objetivando produzir o gás de síntese, e pirólise rápida visando a obtenção de bio-óleo. Todavia, o considerável rendimento de produto sólido gerado nas três taxas estudadas pode indicar sua eficiência na produção de *biochar* por meio da pirólise lenta, como anteriormente estudado (SATO *et al.*, 2020). Salienta-se que o bio-óleo gerado nesse processo não deve ser subestimado, pois pode ser aprimorado em compostos de maior valor agregado (KUMAR; STREZOV, 2021) e cria um gargalo científico, que será explorado por meio desta pesquisa, conforme discussão posterior.

3.3. Energia de ativação (Ea): modelos de reação global

A análise cinética é utilizada na determinação das leis de velocidade das reações da pirólise e para dar base à explicação dos seus fenômenos. Estudos dessa natureza são essenciais para o desenvolvimento de reatores de pirólise eficientes (GIN *et al.*, 2021). Dessa maneira, foram estudadas as propriedades cinéticas da pirólise da biomassa residual do açaí em função dos modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para as diferentes taxas de aquecimento, dentro da faixa de conversão de 0,05 a 0,50. Nas Figuras 3 e 4 são exibidos o comportamento da Ea aparente em função da conversão nos dois métodos.

Figura 3 – Gráfico isoconversional da pirólise de caroços de açaí para a determinação da energia de ativação por Friedman.

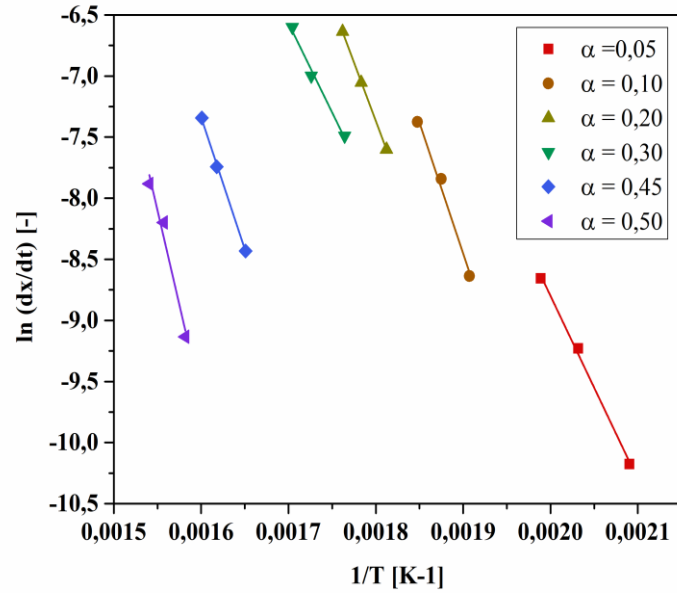
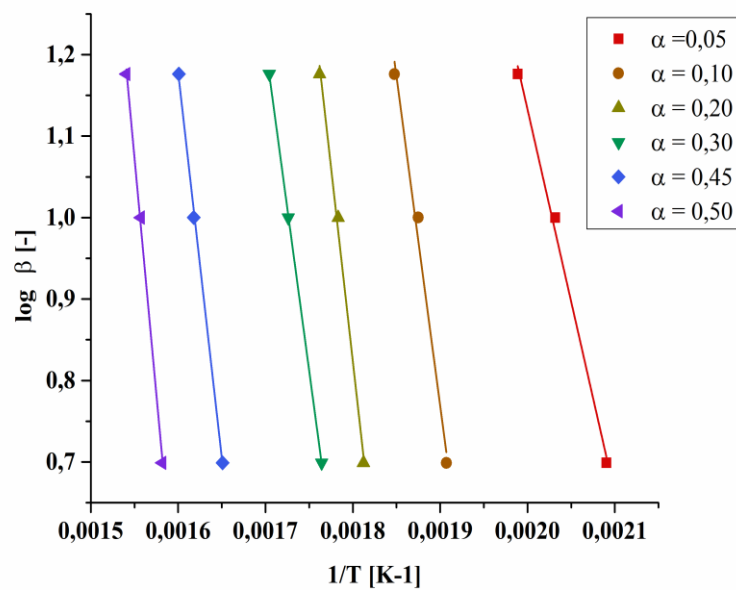


Figura 4 – Gráfico isoconversional da pirólise de caroços de açaí para a determinação da energia de ativação por FWO.



Os valores de E_a obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Friedman e FWO estão apresentados na Tabela 3. O método de Friedman exibiu coeficientes de correlação (R^2) entre 1 e 0,974, enquanto o método FWO apresentou R^2 de 1 a 0,990. Desta forma, pode-se inferir que ambos os métodos apresentaram excelente ajuste às curvas, com pequena vantagem para o FWO.

Tabela 3 – Resultados para os métodos de Friedman.

A	Linearização (Y_{Ea})	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	- 15024,669X + 21,250	0,997	124,92
0,10	- 21384,108X + 32,177	0,990	177,79
0,20	- 19149,403X + 27,101	1,000	159,21
0,30	- 14616,093X + 18,280	0,991	121,52
0,45	- 21584,829X + 27,198	0,999	179,46
0,50	- 30859,336X + 39,733	0,974	256,57
Média			169,91

Tabela 4 – Resultados para os métodos de FWO.

A	Linearização (Y_{Ea})	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	- 4720,551X + 10,574	0,996	85,94
0,10	- 8080,085X + 147093,993	0,990	147,09
0,20	- 9538,282X + 17,992	0,996	173,64
0,30	- 7958,964X + 14,74	1,000	144,89
0,45	- 9464,406X + 16,321	0,999	172,30
0,50	- 11593,559X + 19,043	0,999	211,06
Média			155,82

Para o modelo de Friedman, os valores de E_a tenderam a aumentar entre os graus de conversão (α) 0,05 e 0,10, seguido de decréscimo para o grau 0,20 e 0,30, com posterior aumento. Para o modelo FWO, as médias de E_a tenderam a aumentar entre α 0,05 a 0,20, seguido de decréscimo em 0,30 e posterior incremento nos α subsequentes. Essa variação na energia de ativação pode ser explicada pelas reações complexas envolvendo reações paralelas e competitivas durante a pirólise da biomassa lignocelulósica (MA *et al.*, 2015) como, por exemplo, a decomposição do alcatrão em gases e a polimerização deste alcatrão em carvão (SCOTT; PISKORZ; RADLEIN, 1985)

Ao se observar com atenção, pode-se ver a variação de E_a vs α (Tabela 3) para o modelo Friedman de $124,92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,05$) a $177,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,10$), que indica a contribuição da desvolatilização de hemiceluloses. Em seguida, ocorreu decréscimo da E_a para $159,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,20$) e $121,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,30$), que pode indicar pouca influência das hemiceluloses e baixa expressividade da estrutura amorfa que constituiu parte da celulose (menos resistente termicamente). Em seguida, observou-se o incremento da E_a para $179,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $256,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, em α de 0,45 e 0,50, respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado pela pirólise da celulose e suas estruturas cristalinas, feita de microfibrilas ordenadas que resultaram em degradação térmica inicial mais lenta do que as hemiceluloses (YANG *et al.*, 2004), mas que posteriormente iniciaram a degradação ao atingirem a energia requerida. Demais estudos corroboram com esse comportamento da energia de ativação que estudaram separadamente os parâmetros cinéticos das hemiceluloses e celulose de outra biomassa residual, tendo indicado valores próximos as faixas de 148-160 e 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente (GUIDA *et al.*, 2017).

Foi possível observar a variação de E_a vs α (Tabela 4) para o modelo FWO de $85,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,05$) a $173,64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,20$), que também indica o início do processo de desvolatilização das hemiceluloses. Posteriormente, ocorreu decréscimo imediato da E_a para $144,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,30$), que pode indicar o decréscimo dos compostos de baixo peso molecular anteriormente degradados. Em seguida, observou-se o incremento da E_a para $\geq 172,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\alpha \geq 0,45$), devido à pirólise da celulose.

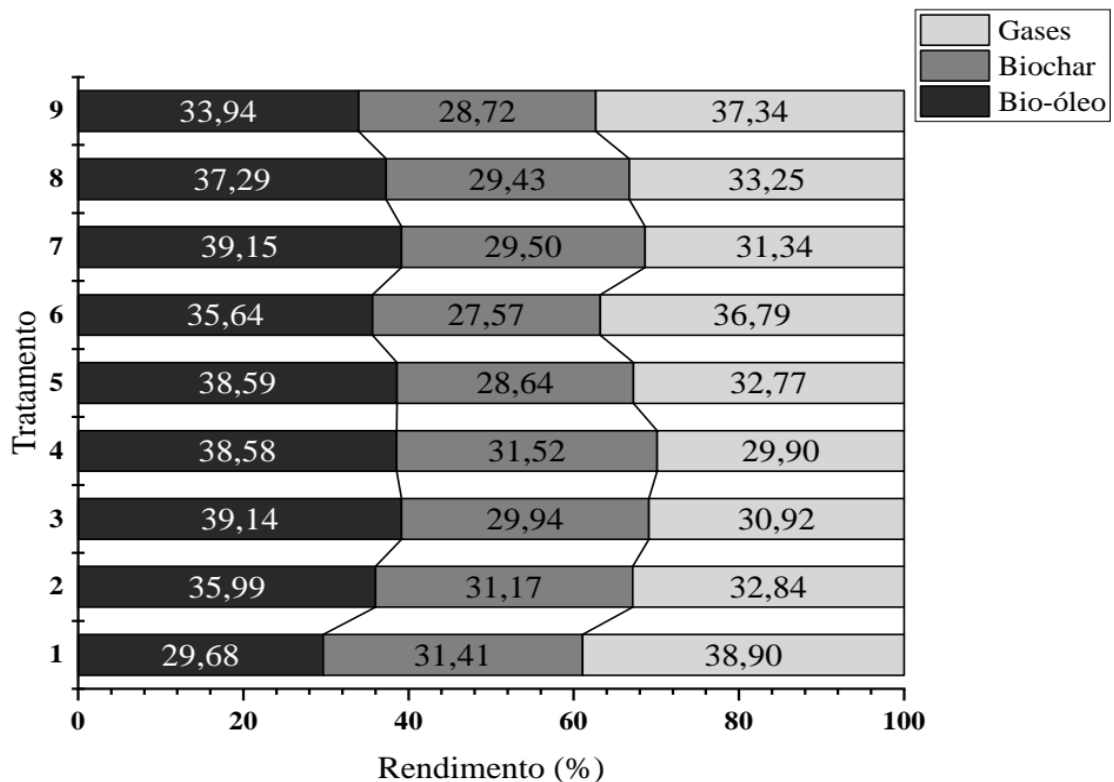
De modo geral, o modelo de FWO apresentou média de E_a semelhante àquelas encontrados por outros modelos ajustados para caroços de açaí, que foi de $159,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SANTOS *et al.*, 2020). Para o modelo de Friedman, não foram reportados os valores da energia de ativação específica para caroços de açaí na literatura. Todavia, a diferença de E_a entre os métodos estudados nessa pesquisa é justificada pelo princípio matemático utilizado em cada método. Este comportamento foi observado em outra pesquisa que avaliou os parâmetros cinéticos de outras biomassas vegetais por nove diferentes modelos de reação global. Os autores salientaram que ambos métodos são de grande importância para aumentar a escala e otimizar os processos de pirólise (SAHOO; KUMAR; MOHANTY, 2021).

3.4. Rendimento dos produtos da pirólise

Os resultados obtidos para os rendimentos em bio-óleo, *biochar* e gases não-condensáveis das pirólises de todos os tratamentos estão sumarizados na Figura 5. Os tratamentos 1, 2 e 3 foram realizados em temperaturas de 400 °C e taxas que variam de 5, 10 e

15 °C.min⁻¹, respectivamente. Os tratamentos 4, 5 e 6 foram feitos em 450 °C e os 7, 8 e 9 foram realizados em 500 °C, também em taxas de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹, respectivamente.

Figura 5 – Resultados obtidos para os rendimentos em bio-óleo, *biochar* e gases não-condensáveis das pirólises dos tratamentos estudados.



Observou-se que para os tratamentos 1, 2 e 3 que mantiveram temperaturas de 400 °C a taxa auxiliou positivamente no rendimento em bio-óleo (RB). De maneira similar, ocorreu nos estudos da pirólise de madeira de choupo (CHEN *et al.*, 2016). Tal efeito no RB ocorre pois a maior taxa de aquecimento durante a pirólise favorece o craqueamento térmico, fragmentação e reação de despolimerização da biomassa (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Em temperaturas mais elevadas o comportamento contrário ocorreu. Para os tratamentos 4, 5 e 6 foi visto que a taxa mais elevada diminuiu cerca de 3 % do rendimento em bio-óleo comparado as taxas de 5 e 10 °C.min⁻¹. Já em temperaturas de 500 °C, o decréscimo no valor de RB foi mais expressivo entre as taxas de 5 e 15 °C.min⁻¹, de 5,21 %. Portanto, verifica-se que em temperaturas elevadas, no caso do estudo aquelas superiores à 450 °C, o craqueamento secundário de voláteis foi mais expressivo, o que resultou no decréscimo do rendimento do bio-

óleo e aumento do rendimento de gases pirolíticos (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). O rendimento de gases não-condensáveis nesses tratamentos aumentou de 6 a 6,89 %.

Para todos os tratamentos estudados, o rendimento em *biochar* permaneceu entre 27,57 e 31,41 % e está consonância com a faixa obtida em estudos revisados por Bis et al. (2018). Este rendimento se mostrou menos sensível às mudanças de condições de temperatura e taxa de aquecimento. No entanto, ainda foi possível observar que o incremento de temperatura diminui o rendimento em valores inferiores a 2 %, favorecido pelo alto teor de lignina presente no material, que se mostra mais resistente à decomposição térmica devido a sua estrutura elementar apresentar aproximadamente 65 % de carbono (BRITO; BARRICHELO, 1977). Para as três diferentes taxas de aquecimento, em tratamentos com temperatura de 400 e 450 °C, se observou diferença entre os rendimentos em *biochar* de 1,47 e 2,88 %, respectivamente, indicando que o craqueamento dos componentes orgânicos do *biochar* foram acelerados pelas maiores taxa de aquecimento (LI et al., 2021).

3.5. Análise da Superfície de Resposta para RB

As equações entre a resposta (RB) e as variáveis (temperatura (X_1) e taxa de aquecimento (X_2)) foram dadas pelas Equações (7) e (8), para o modelo quadrático completo (MQ) e o modelo reduzido (MR), respectivamente.

$$Y_{RB} = -163,57 + 0,71045X_1 + 7,4805X_2 - 0,01467X_1X_2 - 0,00060577X_1^2 - 0,04177X_2^2 \quad (7)$$

$$Y_{RB} = -38,1238291 + 0,165208X_1 + 6,6449532X_2 - 0,0146696X_1X_2 \quad (8)$$

A adequação estatística dos modelos ajustados foi investigada pela ANOVA, apresentada na Tabela 4. Ambos os valores de F dos modelos mostraram-se altos e os p-valores foram significativos à 5 % de probabilidade. Houve certa vantagem desses parâmetros para o MQ.

Para o presente modelo, os coeficientes de correlação para RB foram de 0,8674 para MQ e de 0,7261 para MR. Observou boa correlação entre as variáveis independentes e dependentes para MC e correlação regular para MR. Ao se comparar o os valores de R^2_{aj} também houve distinção entre os dois modelos, sendo de 0,7349 e 0,6088, respectivamente. Portanto, o MQ pode contribuir mais ao expressar a resposta do rendimento em bio-óleo.

O p-valor e o valor F do modelo também podem ser usados para comparar os termos lineares (X_1 , X_2), o termo de interação ($X_1 \times X_2$) e os termos quadráticos (X_1^2 , X_2^2). Para MC,

o termo de interação foi o único a apresentar grau de significância à 5 %. Para o MR, verificou-se o mesmo comportamento. De modo geral, é possível inferir que a temperatura e taxa de aquecimento desempenharam juntas significativo efeito no rendimento do bio-óleo. Tal comportamento é esperado, devido ao grau de intimidade entre os dois parâmetros.

Tabela 4 – Resumo da análise de variância do modelo quadrático completo (MQ) e do modelo reduzido (MR) para rendimento em bio-óleo da pirólise dos briquetes de caroços de açaí.

Fator de variação	GL	SQ	QM	F	p-valor
Modelo	5	70,79	14,157	6,544	0,02995*
Temperatura – X_1	1	5,17	5,17	2,39	0,18281
Taxa de aquecimento – X_2	1	0,29	0,29	0,132	0,73112
$X_1 * X_2$	1	53,8	53,8	24,866	0,00415**
X_1^2	1	8,77	8,77	4,052	0,10026
X_2^2	1	2,76	2,76	1,277	0,30969
Resíduos	5	10,818	2,164		
Falta de ajuste	3	8,822	2,941	2,9474	0,263515
Erro Puro	2	1,995	0,998		
R^2 0,8674	R^2_{aj} 0,7349				
Modelo	3	59,26	19,75	6,186	0,02219**
Temperatura – X_1	1	5,17	5,17	1,619	0,24381
Taxa de aquecimento – X_2	1	0,29	0,29	0,090	0,77347
$X_1 * X_2$	1	53,8	53,8	16,851	0,00454**
Resíduos	7	22,348	3,193		
Falta de ajuste	5	20,353	4,071	26,0572	0,208502
Erro Puro	2	1,995	0,998		
R^2 0,7261	R^2_{aj} 0,6088				

GL = Graus de liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado médio. **, * e · = significativo em nível de 1, 5 e 10 % de probabilidade.

Foi realizado o teste para a falta de ajuste dos modelos estudados, ambos não foram significativos pelo teste F, indicando que a normalidade, independência e homocedasticidade da variância dos resíduos são válidos. Desse modo, não há problemas em descrever adequadamente a relação funcional entre os fatores experimentais e a variável de resposta.

Por meio do modelo quadrático ajustado, foi confeccionado o gráfico tridimensional (3D) e de contorno para verificar a dependência de RB com diferentes parâmetros da pirólise de temperatura e taxa de aquecimento (Figuras 6 e 7).

Os resultados inferiram que o rendimento do bio-óleo aumentou com o incremento da taxa de aquecimento. Tal comportamento é semelhante ao encontrado nos teste experimentais realizados e na literatura, sendo explicado pela intensificação do craqueamento térmico e a fragmentação da biomassa responsáveis pela produção de gases de pirólise condensáveis (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). Além disso, este parâmetro afeta significativamente a reação de despolimerização da biomassa, que libera componentes voláteis primários e são adicionados aos gases, que posteriormente se condensam no bio-óleo (DHYANI; BHASKAR, 2018). Todavia, o efeito contrário é visualizado em temperaturas de 450 e 500 °C, conforme exemplificado na sessão anterior (Figura 5), mas se mostra em consonância com a pesquisa de biomassa lenhosa em reator de leito fixo (SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2020), que observou diminuição dos valores de RB para pirólises feitas em temperaturas elevadas (> 500 °C) acompanhadas de taxas de aquecimento entre 15 e 40 °C.min⁻¹, que sugere intensificação do craqueamento térmico, fragmentação e reação de despolimerização da biomassa.

Com o incremento de temperatura, observou-se melhora para RB, mas com associação à TA mais baixas. Esta combinação favorece maior tempo de residência da biomassa no reator da pirólise, o que pode ter fornecido as condições necessárias para a clivagem das ligações associadas à biomassa. De maneira similar, observou-se o RB da pirólise de algas, em T de 550 °C e TA de 8 °C.min⁻¹, média superior a 45 % (CHAIWONG *et al.*, 2013). No entanto, é indispensável saber que após determinada temperatura, o craqueamento secundário de voláteis prevalece sob as demais reações e diminuiu o rendimento do bio-óleo, aumentando o rendimento de gases pirolíticos (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018).

Figura 6 – Superfície de resposta do rendimento em bio-óleo (RB) para o efeito da temperatura (T) e taxa de aquecimento (TA) por meio do modelo quadrático completo.

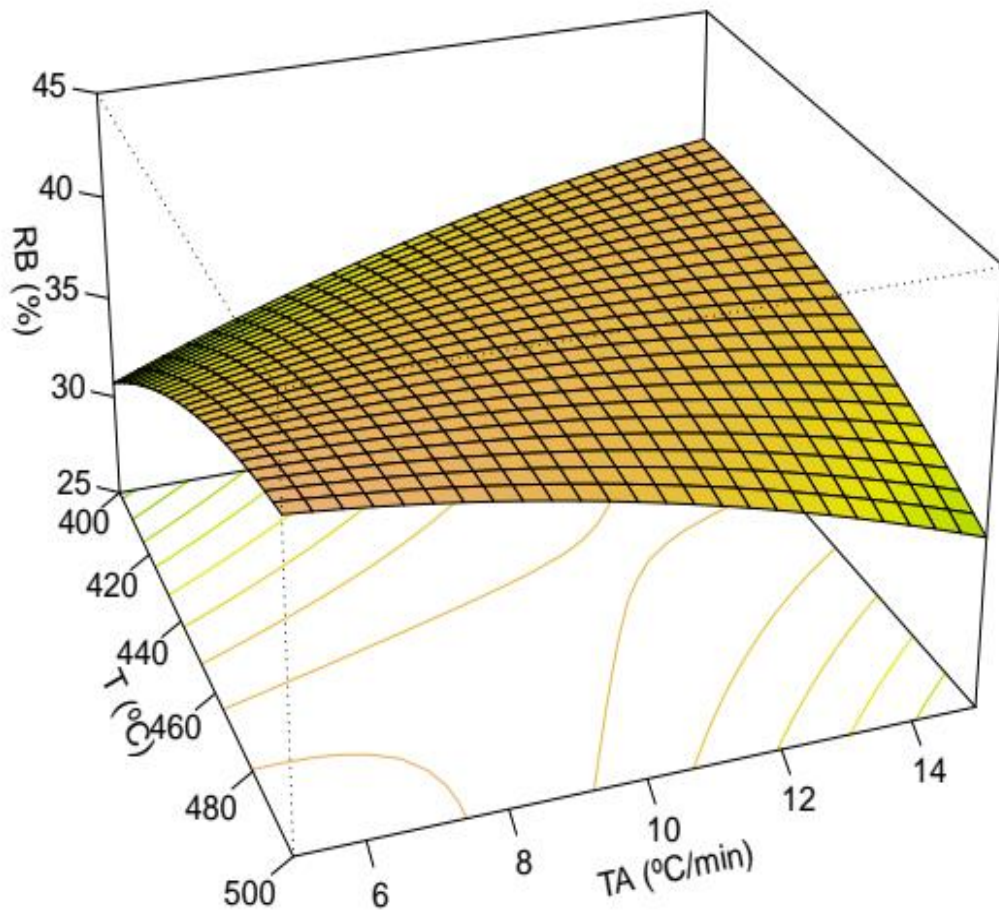
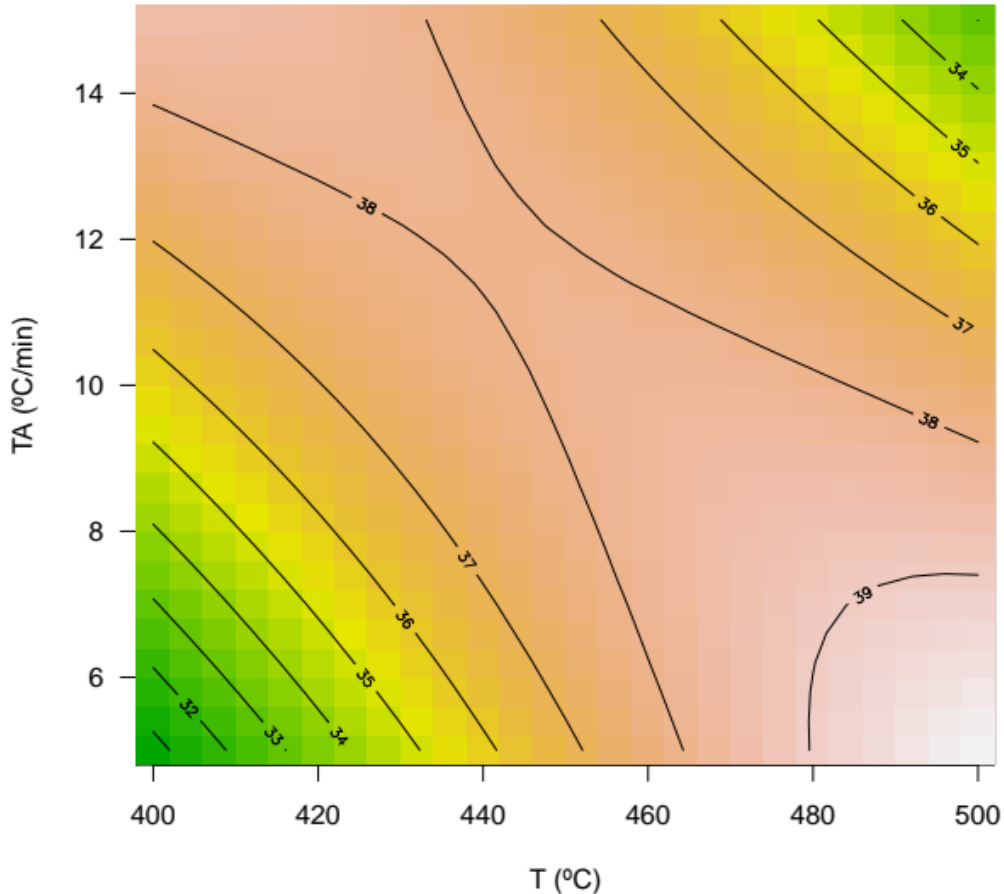


Figura 7 – Gráfico de contorno do rendimento em bio-óleo (RB) para o efeito da temperatura (T) e taxa de aquecimento (TA) por meio do modelo quadrático completo.



De maneira adicional, para auxiliar o entendimento dos parâmetros da pirólise dos briquetes no RB, foram realizadas as condições de otimização de 1ª ordem e análise canônica, dadas pelos pontos estacionários decodificados (442,01 °C e 11,93 °C.min⁻¹) e pelos autovalores (0,0006619252 e -0,136232555).

Uma das aplicações mais importantes destes cálculos é a sua capacidade de detectar o máximo ou o mínimo de uma função. Todavia, os autovalores com sinais divergentes são característicos de uma matriz indefinida, na superfície de resposta a convexidade é do tipo sela, portanto o ponto de inflexão não é de mínimo ou máximo.

É importante notar que o ponto estacionário obtido não é realmente um ponto estacionário, mas sim um ponto próximo que representa um centro para as direções canônicas

mais importantes. Neste estudo, o verdadeiro ponto estacionário está distante e o ponto inicial estacionário é o lugar mais próximo em uma crista ascendente que emana do verdadeiro ponto estacionário. Ou seja, os valores de 442 °C e 11,93 °C.min⁻¹ são o início da curva ascendente e de otimização da variável resposta RB. O resultado de rendimento em bio-óleo do tratamento 5, cuja pirólise ocorreu à 450 °C e taxa de 10 °C.min⁻¹ foi a condição mais próxima daquela obtida na análise de superfície de resposta. Pôde-se observar que, de fato, é um dos maiores valores (38,59 %), ficando atrás dos tratamentos 3 (com 39,14 %), 4 (38,59 %) e 7 (39,15 %), realizados em temperaturas e taxas de aquecimento destacados na faixa de maior rendimento no gráfico de contorno (Figura 7b).

Dessa maneira, percebe-se que o ponto de inflexão descrito pelo modelo sugere que a maximização do rendimento em bio-óleo ocorre em temperatura mais branda e taxas elevadas ou em temperaturas elevadas e taxas baixas. Em geral, as condições operacionais da pirólise devem ser selecionadas de forma minuciosa em relação aos produtos almejados, de modo que se obtenha altos rendimentos com boas propriedades (BRASSARD; GODBOUT; RAGHAVAN, 2017). Para Chen, Zhou e Zhang (2014) o incremento da taxa de aquecimento favorece o conteúdo relativo da substâncias fenólicas no bio-óleo, enquanto diminui a viscosidade e o conteúdo de água, além da concentração de CO₂. Pôde-se observar que a pirólise feita em temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento mais elevada (15 °C.min⁻¹) aumentou o RB e pode apresentar um bio-óleo com qualidade semelhante a essas. Outro estudo afirma que comparado à taxa de aquecimento, a temperatura da pirólise tem efeito mais significativo nas propriedades dos produtos gerados (CHEN *et al.*, 2016), pois ocorre o decréscimo de conteúdo relativo de ácidos, atribuído à degradação secundária do ácido acético, enquanto o conteúdo relativo de fenóis aumenta, devido à degradação da lignina. Portanto, a temperatura de 500 °C e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ favoreceu o RB e pode apresentar as condições adequadas para a degradação do alto teor de lignina da biomassa, gerando assim mais compostos fenólicos no bio-óleo.

4. Conclusão

O estudo cinético da pirólise da biomassa residual de caroços de açaí por meio da análise termogravimétrica mostra características satisfatórias para conversão bioenergética por processos termoquímicos. Os resultados obtidos nos termogramas TG/DTG evidenciam a influência da taxa de aquecimento no perfil de degradação da pirólise dos caroços de açaí.

Conclui-se que taxas mais altas promovem a intensificação da degradação, muito embora as temperaturas se mantenham próximas da menor taxa estudada ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Ambos os modelos de isoconversão mostram-se eficientes em prever a energia de ativação com acurácia. Há destaque para o modelo de FWO, que apresentou E_a em consonância com demais estudos sobre a cinética da pirólise de caroços de açaí.

Para a pirólise lenta dos briquetes, observa-se altos rendimentos para pirólise feita em temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e para temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Desse modo, os resultados indicam maior rendimento em bio-óleo com o incremento da taxa de aquecimento associadas à temperatura de até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com o incremento de temperatura, observou-se melhora para o rendimento em bio-óleo, mas com associação à taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Segundo a metodologia de superfície de resposta não há um único ponto de ótimo para o rendimento de bio-óleo dentro das condições de processo estudadas. É possível observar que a partir de temperaturas de $442\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $11,93\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ocorre um ponto de inflexão para otimização da variável resposta RB. Portanto, o modelo se mostra em consonância com os dados obtidos e sugere que a maximização do rendimento em bio-óleo ocorre em temperatura mais branda associada às taxas elevadas ou em temperaturas elevadas e taxas baixas. Todavia as diferentes condições da pirólise tendem a gerar produtos de qualidades diferentes, sendo necessário entender as condições necessárias para a clivagem das ligações associadas à biomassa que geram o bio-óleo.

REFERÊNCIAS

- BIS, Z. *et al.* *Biochar* – Potential tool to combat climate change and drought. **Ecohydrology and Hydrobiology**, v. 18, n. 4, p. 441–453, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2018.11.005>
- BUDRUGEAC, P.; HOMENTCOVSCHI, D.; SEGAL, E. **Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy. I.** Theoretical background. p. 7, 2001.
- BUFALINO, L. *et al.* Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5027232>
- BRONDÍZIO, E.. **From staple to fashion food - shifting cycles and shifting opportunities in the development of the açai palm fruit economy in the Amazon estuary.** In: Zarin, D.J., Alavalapati, J.R.R., Putz, F.R., Schmink, M. (Eds.), *Working Forests in the Neotropics*. Columbia University Press, p. 339–365, 2004.
- BRASSARD, P.; GODBOUT, S.e; RAGHAVAN, V. Pyrolysis in auger reactors for *biochar* and bio-oil production: A review. **Biosystems Engineering**, v. 161, p. 80–92, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.06.020>
- BRITO, J. O; BARRICHELO, L. E. G. Correlações Entre Características Físicas E Químicas Da Madeira E a Produção De Carvão Vegetal : I . Densidade e Teor De Lignina Da Madeira De Eucalipto. **Instituto de Pesquisas Florestais - IPEF**, v. 14, n. 14, p. 9–20, 1977. Disponível em: <http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr14/cap01.pdf>
- CHAIWONG, K. *et al.* Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 600–606, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.05.035>
- CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 313–319, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.009>
- CHEN, D. *et al.* Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 780–788, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.049>
- DHYANI, V.; BHASKAR, T.. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- DOYLE, C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, 285–292, 1961.
- FLYNN, J.H.; WALL, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy

from thermogravimetric data, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters** 4, p. 323–328, 1966.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In: **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART C: POLYMER SYMPOSIA**. Wiley Online Library, 1964.

GIN, A. W. *et al.* Recent progress on catalytic co-pyrolysis of plastic waste and lignocellulosic biomass to liquid fuel: The influence of technical and reaction kinetic parameters. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103035, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103035>

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p.134–149, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>

GUIDA, M. *et al.* Utilization of Starink Approach and Avrami Theory to Evaluate the Kinetic Parameters of the Pyrolysis of Olive Mill Solid Waste and Olive Mill Wastewater. **Journal of Advanced Chemical Engineering**, v. 07, n. 1, p. 1–8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000155>

GONÇALVES, M. *et al.* Micro mesoporous activated carbon from coffee husk as biomass waste for environmental applications. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 2, p. 395–400, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9163-1>

GROVER, P.D.; MISHRA, S.K. Biomass briquetting: technology and practices, Regional Wood Energy Development Programme in Asia. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, n. 46, 1996.

HAKKARAINEN, E.; HANNULA, I.; VAKKILAINEN, E. Bioenergy RES hybrids – assessment of status in Finland, Austria, Germany, and Denmark. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, p. 1–15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbb.2019>

HEYDARI, M.; RAHMAN, M.; GUPTA, R. Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2015, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/481739>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World energy balances: An Overview. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2020. **Produção Agrícola municipal (PAM)**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em 21 fev. 21

KONWAR, L. J.; BORO, J.; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 546–564, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>

- KUMAR, R.; STREZOV, V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, n. August 2020, p. 110152, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110152>
- KUMAR, S. *et al.* Weak alkaline treatment of wheat and pearl millet straw for enhanced biogas production and its economic analysis. **Renewable Energy**, v. 139, p. 753–764, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.133>
- LAOUGÉ, Z. B.; MERDUN, H. Pyrolysis and combustion kinetics of *Sida cordifolia* L. using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 299, n. October 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122602>
- LENTH, R. V. Response-surface methods in R, using RSM. **Journal of Statistical Software**, v. 32, n. 7, p. 1–17, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.18637/jss.v032.i07>
- LI, C. *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Impact of heating rates on the evolution of function groups of the *biochar* from lignin pyrolysis. v. 155, n. January, 2021.
- LI, M. *et al.* Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu (II) sorption by *biochar*. **Chemosphere**, v. 119, p. 778–785, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.033>
- LINDFORS, C. *et al.* Fractionation of bio-oil. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 28, n. 9, p. 5785–5791, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef500754d>
- MA, Z. *et al.* Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251–259, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>
- MARTÍN-LARA, M. A. *et al.* Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. **Fuel**, v. 202, p. 109–117, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.007>
- MISHRA, R. K.; MOHANTY, K.. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, n. October 2017, p. 63–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>
- 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, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>
- NANDA, S. *et al.* An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925–941, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.058>

- ONG, H. C. *et al.* Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 113, n. August 2018, p. 109266, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266>
- PASANGULAPATI, V. *et al.* Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 663–669, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.036>
- SANTOS, V. O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 12, n. August, p. 100553, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>
- SATO, M. K. *et al.* Biochar as a sustainable alternative to açaí waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 139, p. 36–46, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.001>
- SETTER, C. *et al.* Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, [S. l.], v. 261, n. September 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>
- SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K.. Pyrolysis of torrefied biomass: Optimization of process parameters using response surface methodology, characterization, and comparison of properties of pyrolysis oil from raw biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 122517, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122517>
- SOBEK, S.; WERLE, S. Solar pyrolysis of waste biomass: Part 2 kinetic modeling and methodology of the determination of the kinetic parameters for solar pyrolysis of sewage sludge. **Renewable Energy**, v. 153, p. 962–974, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.061>
- SOUTO, B. A. *et al.* Valorization of acai bio-residue as biomass for bioenergy: Determination of effective thermal conductivity by experimental approach, empirical correlations and artificial neural networks. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 279, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123484>
- SZARKA, N. *et al.* A novel role for bioenergy: A flexible, demand-oriented power supply. **Energy**, [s. l.], v. 61, p. 18–26, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2012.12.053>. Acesso em: 20 out. 2019.
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data, **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 38, 1881–1886, 1965.
- 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**, [S. l.], v. 55, p. 467–481, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>

UNITED NATIONS. World Population Prospects 2019: Data Booklet. **Department of Economic and Social Affairs Population Division**, [s. l.], p. 1–25, 2019. Disponível em: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_DataBooklet.pdf

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, maio 2011.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YANG, H. *et al.* Thermogravimetric analysis - Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 6, p. 1814–1821, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef030193m>

ZERVA, C. *et al.* Hydrodeoxygenation of phenol and biomass fast pyrolysis oil (bio-oil) over Ni/WO₃-ZrO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 366, p. 57–67 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.029>>.

ZONG, P. *et al.* Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil. **Energy Conversion and Management**, v. 216, p. 112777, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112777>>.