

ÁREA TEMÁTICA: Reciclagem

## INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NO pH, CONDUTIVIDADE E CTC NOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DE AGRO- RESÍDUOS

*Bruna Stroher (bruna.stroher1998@gmail.com), Débora M. de Souza (debosouza@edu.unisinis.br), Genyr Kappler (genyrkappler@gmail.com), Carlos Alberto Mendes Moraes (cmoraes@unisinis.br)*

*Universidade do Vale dos Sinos (UNISINOS)*

### RESUMO

O setor agroindustrial tem hoje um grande desafio, suprir a demanda mundial. Toneladas de alimentos são produzidos e beneficiados todos os dias no mundo inteiro. A geração de resíduos do setor cresce proporcionalmente a produção, o que ressalta a importância de viabilizar a valorização dos mesmos. Diante desse contexto este trabalho analisa os biocarvões, produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz e cascas de coco verde, com o propósito foi verificar a influência da temperatura sobre parâmetros como o potencial hidrogeniônico, condutividade e capacidade de troca catiônica dos biocarvões obtidos dos diferentes tipos de biomassa. O processo de pirólise foi realizado em um reator de bancada com regime de leito fixo com as seguintes configurações: temperaturas de pico de 350, 450 e 550 °C; taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>; e tempo de imersão de 30 minutos. Os resultados obtidos indicam o tipo de biomassa e as condições operatórias mais indicados para se obter um biocarvão que preencha os requisitos mínimos para ser usado como condicionador de solo. A casca de coco verde apresentou as condições mais interessantes, obteve com 10,3 μ/s (pH) e 1945 uScm<sup>-1</sup> (condutividade) a 550°C e 87 mmol/kg (capacidade de troca catiônica) a 450°C. Por meio dos resultados foi possível identificar que biocarvões obtidos em temperaturas mais elevadas apresentaram condições mais favoráveis para a aplicação em perspectiva.

**Palavras-chave:** Biocarvão; pirólise; Agro-resíduos.

## INFLUENCE OF PYROLYSIS TEMPERATURE WITHOUT pH, CONDUCTIVITY AND CTC IN AGRO WASTE PYROLYSIS PRODUCTS

### ABSTRACT

The agro-industrial sector today faces a significant challenge, which is to satisfy world demand. Tons of food are produced and processed every day worldwide. The generation of waste in the food sector increases proportionally to production, which highlights the significance of enabling its valorization. In this context, this work analyzes the biochars produced from sugarcane bagasse, rice husks, and green coconut shells to verify the influence of peak temperature on parameters such as pH, conductivity, and cation exchange capacity from biochars obtained from different types of biomass. The pyrolysis process was carried out in a bench-scale reactor on a fixed bed condition with the following settings: peak temperatures of 350, 450, and 550 °C; the heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>; and soaking time of 30 minutes. The results obtained indicate, which type of biomass and which operating conditions is the most suitable to obtain biochar that meets the least requirements to be used as a soil conditioner. The green coconut shell presented the most appealing conditions, obtained with 10.3 μ / s (pH) and 1945 uScm<sup>-1</sup> (conductivity) at 550 °C and 87 mmol/kg (cation

exchange capacity) at 450 °C. Through the results it was possible to identify that biochar obtained at higher temperatures presented more favorable conditions for the prospective application.

**Keywords:** Biochar; pyrolysis; agro-industrial waste.

## 1. INTRODUÇÃO

À medida em que a população mundial aumenta, cresce proporcionalmente o mercado da agricultura que, por sua vez, gera um percentual elevado de resíduos sólidos. O acúmulo de resíduos pode causar danos ao meio ambiente, como por exemplo, emissão de gases de efeito estufa. Por outro lado, os resíduos agroindustriais são considerados uma promissora fonte de energia renovável, como a exemplo da biomassa, que desempenha um papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico. Além de resíduos agroindustriais, as biomassas são provenientes de resíduos urbanos, da madeira, de plantas aquáticas, algas, animais, entre outros (GUEDES et al., 2010).

Com base em resíduos sólidos produzidos, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com 633,26 milhões de toneladas colhidas em 8,73 milhões de hectares em 2017 (CONAB, 2017). Já as projeções de produção e consumo de arroz, avaliadas pela Assessoria de Gestão Estratégica do Ministério da Agricultura e Produção Agrária – MAPA, mostram que o Brasil deve colher 14,12 milhões de toneladas de arroz na safra 2019-2020 (Brasil, 2010). Além da produção de coco verde, que em 2010 passou a ser o 4º maior produtor mundial, quando foram produzidas aproximadamente 2,8 milhões de toneladas (ROCHA et al., 2011). O percentual de resíduos gerados pelas respectivas biomassas no último ano foi de: 27%, 21% e 57%, respectivamente. A biomassa residual se torna uma fonte renovável e amplamente disponível.

Conforme estudos aprofundados, a biomassa de resíduos, convertida através do processo de pirólise, tem um futuro promissor. As rotas de conversão da biomassa podem ser por métodos bioquímicos e métodos termoquímicos. Métodos, ou processos termoquímicos, se referem ao termo coletivo dado aos processos nos quais calor é aplicado para decompor ou converter a biomassa em fluxos de produtos mais úteis, e têm sido amplamente utilizados para obtenção de energia e bioprodutos. Dentre os processos termoquímicos a pirólise vem gerando grande interesse devido sua flexibilidade e eficiência, quando comparada a processos termoquímicos, por exemplo.

De acordo com Neves et al. (2011), a pirólise da biomassa é induzida pelo calor transportado do gás circundante para a partícula de combustível, fazendo com que ela se decomponha termicamente em uma grande variedade de produtos. E, de modo geral, a pirólise lenta é caracterizada por taxas de aquecimento reduzidas, temperaturas baixas e taxas de permanência altas, que beneficiam o rendimento de carvão vegetal, ou biocarvão.

O biocarvão é formado com temperaturas de 300 a 900 °C, sem a presença de oxigênio ou com oxigênio reduzido (VIEIRA, 2018). Ele apresenta estrutura básica, tendo como principais constituintes o carbono fixo, material volátil, cinzas e umidade. (NÓBREGA, 2001). Sua estrutura interna é semelhante ao grafite, periférica reativa, devido à presença de diferentes grupos químicos capazes de se ligar a substâncias orgânicas à água e a elementos químicos que atuam como nutrientes para as plantas (CIÊNCIA HOJE). Suas características intrínsecas, como alto teor de nutrientes e carbono fixo, presença de grupos químicos recalcitrantes, elevada estabilidade térmica, porosidade, capacidade de troca catiônica e condutividade elétrica (MADARI, 2010), fazem com que uma de suas principais finalidades seja o uso como condicionador de solos ( LEHMANN et al., 2011). Isso se deve a oxigenação do biocarvão no solo, que ocorre de forma lenta, obtendo como reação grupos funcionais negativos devido à perda de elétrons, como por exemplo grupo carboxílico e fenólico, que são relacionados com a alta capacidade de troca de cátions, possibilitando que o solo tenha maior disposição de reter nutrientes para as plantas (NOVOTNY, et al, 2009).

O tipo e origem da biomassa, assim como a temperatura de pirólise, influenciam em algumas propriedades finais dos produtos obtidos. Altas temperaturas fazem com que a CTC seja baixa devido, à perda de grupos funcionais (NÓBREGA, 2011). O aumento do pH em relação à elevação de temperatura pode ser justificado pela quebra das moléculas e diminuição de alguns grupos

funcionais como carbonatos de sódio e potássio, bem como, bases orgânicas, em contraste com a formação de carbonatos e bases orgânicas (Na e K). (HERNANDEZ MENA, 2014).

Neste contexto, o estudo das diferenças nas propriedades dos biocarvões obtidos através de biomassas de origens diferentes e a influência da temperatura de pirólise nos produtos vêm sendo cada vez mais relevante, principalmente em relação a aplicação do produto.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho é comparar os parâmetros pH, condutividade e CTC de biocarvões produzidos a partir de três biomassas diferentes (cascas de arroz, cascas de coco e bagaço de cana-de-açúcar), observando a influência da temperatura de pirólise e origem da biomassa.

## 3. METODOLOGIA

As amostras das cascas de arroz *in natura* são de origem da cidade de Santo Antônio da Patrulha, estado do Rio Grande do Sul - RS, as cascas de coco verde e o bagaço de cana-de-açúcar são de origem de pequenos comércios de produção e venda de suco na região do Vale dos Sinos, no RS. A metodologia utilizada para obtenção dos resultados desse estudo está descrita nos subitens a seguir; os procedimentos de cada etapa seguem o mesmo padrão para as três biomassas.

### Preparo das amostras

As amostras recebidas passaram pelos seguintes processos de pré-tratamento: secagem ao ar livre durante 48 horas, secagem a 100°C na estufa por 48 horas; e trituradas (30 min) até que todo material se mostrasse totalmente triturado e homogêneo. O pré-tratamento foi realizado no laboratório de caracterização e valorização de materiais (LCVMAT) e foram utilizados os seguintes equipamentos: Estufa da marca DeLeo e moinho de facas da marca SEIBT.

### Processo de transformação termoquímica - biomassa em biocarvões

A carbonização foi realizada em um equipamento em escala de bancada que consiste de um reator de quartzo horizontal em forno mufla bipartido, da marca Sanchis, com potência de 6 kW, que pode ser aquecido até a temperatura de 1200 °C (SANCHIS, 2017). O reator está localizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais – LCVMat., na Unisinos. As condições operatórias foram: temperaturas de pico de 350, 450, e 550 °C; taxa de aquecimento de 10 °C m<sup>-1</sup>; e em atmosfera de nitrogênio com vazão de 0,2 L min<sup>-1</sup>. A Fig. 1 apresenta as biomassas *in natura* e biocarvões obtidos.

Figura 1 – Biomassas *in natura* e seus respectivos biocarvões





Fonte: Elaborado pelos autores (2020)

### Análise de Capacidade de Troca Catiônica - CTC

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi realizada de acordo com a Instrução Normativa SDA nº 28 do MAPA (BRASIL, 2007a) no Laboratório de Análises (LAS)- Faculdade de Agronomia na UFGRS. O método consiste na ocupação dos sítios de troca do material por íons de Hidrogênio, provenientes de uma solução diluída de ácido clorídrico, seguidos da eliminação do excesso de ácido, e deslocamento dos íons Hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado. A CTC é obtida com a seguinte equação:

$$CTC = \frac{\{(Va - Vb) \times CNaOH\} \times 1000}{m} \quad (1)$$

onde, CTC é a capacidade de troca de cátions (mmol/Kg); Va é o volume da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> usado durante a titulação da amostra (mL); Vb é o volume médio da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> usado durante a titulação da prova em branco (mL); CNaOH é a concentração de NaOH (mol/l); m é a massa da amostra (g).

### Condutividade

A determinação da condutividade foi realizada de acordo com a Instrução Normativa nº 17 do MAPA (BRASIL, 2007b). O método consiste em extrair uma amostra, com água deionizada, na razão de extração 1 +5 (volume/volume) para dissolver os eletrólitos. A condutividade elétrica do extrato é determinada utilizando de aparelho medidor de condutividade, e o resultado é ajustado a temperatura de 25°C. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química e Farmácia da Unisinos.

### Potencial hidrogeniônico - pH

A obtenção do potencial hidrogeniônico foi realizada de acordo com a Instrução Normativa nº 17 do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2007). Consiste em extrair uma amostra, com água deionizada a 25 °C de temperatura, na razão de extração de 1 + 5 (volume/volume), onde a cada 60 mL da amostra é inserido 300 mL de água deionizada. O pH da suspensão é então determinado utilizando de aparelho medidor de pH. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química e Farmácia da Unisinos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises de pH, condutividade e capacidade de troca catiônica, nos biocarvões produzidos a partir da biomassa de cascas de arroz, cascas de coco verde e bagaço de cana-de-açúcar estão apresentados no subitem 4.1.

### 4.1 Influência da temperatura nas análises de pH, condutividade e capacidade de troca catiônica

Os biocarvões, produzidos a partir de casca de arroz e a partir de casca de coco, apresentaram um padrão quanto ao pH. Nesses dois biocarvões, nas temperaturas estudadas o pH aumenta proporcionalmente de acordo com a elevação da temperatura de pirólise, conforme Tabela 1. Esse padrão está de acordo com resultados de outros autores, com biomassas diferentes, como Qin et al. (2017) que obtiveram valores de pH 7,34, pH 7,63 e pH 8,7 para biocarvões obtidos através de

cascas de arroz, nas temperaturas de pirólise de 300 °C, 500 °C e 700 °C, respectivamente; Xiaofeng et al. (2017) obtiveram pH 7,27, pH 8,32 e pH 10,45 em biocarvões obtidos a partir da pirólise de palha de milho, nas temperaturas de 350 °C, 450 °C e 550 °C.

O comportamento do pH do biocarvão obtido através da pirólise de cana-de-açúcar apresentou dinâmica diferente, tendo um decréscimo na temperatura de 550 °C, conforme apresenta a Tab 1.

Tabela 1- Resultados de pH das três biomassas

Matéria-prima	Potencial Hidrogeniônico (pH)		
	350 °C	450 °C	550 °C
<b>Biocarvão bagaço de cana-de-açúcar</b>	8,0	8,7	8,4
<b>Biocarvão casca de arroz</b>	7,6	8,5	9,7
<b>Biocarvão casca de coco verde</b>	9,9	10	10,3

Fonte: Os autores (2020)

De acordo com Piccola (2013), o pH do material produzido através do bagaço da cana-de-açúcar não tem grandes alterações pelo fato da composição do bagaço e da ação do calor, tendo baixa presença de minerais sujeitos a reação na superfície do biocarvão, através disso também é possível verificar o fator para o resultado da condutividade do bagaço de cana-de-açúcar.

Na análise de condutividade observa-se que com o aumento da temperatura a condutividade das amostras de casca de arroz e casca de coco verde se elevam, conforme mostra a Tab. 2.

Tabela 2: Resultados condutividade das três biomassas

Matéria-prima	Condutividade ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )		
	350 °C	450 °C	550 °C
<b>Biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar</b>	99,2	62,6	85,5
<b>Biocarvão de casca de arroz</b>	60,7	83,2	109,9
<b>Biocarvão de casca de coco verde</b>	1289	1412	1945

Fonte: Os autores (2020)

A capacidade de troca catiônica segue um padrão nas amostras de cana-de-açúcar e casca de arroz, conforme o aumento da temperatura a capacidade de troca catiônica diminui verificando que De acordo com a literatura, nas temperaturas mais baixas de pirólise os biocarvões possuem uma maior capacidade de troca de cátions no solo (CONZ, 2017), já que com o aumento de temperatura os grupos funcionais volatizam (NÓBREGA,2011). O biocarvão com melhores resultados obtidos foi a amostra de casca de coco verde com maior troca de íons em todas as faixas de temperaturas utilizadas, conforme Tabela 3.

Tabela 3: Resultados capacidade de troca catiônica das três biomassas

Matéria-prima	Capacidade de troca catiônica (mmol/kg)		
	350 °C	450 °C	550 °C
<b>Biocarvão bagaço de cana-de-açúcar</b>	59	13	5
<b>Biocarvão de casca de arroz</b>	48	48	25
<b>Biocarvão de casca de coco verde</b>	85	87	60

Fonte: Os autores

## 5. CONCLUSÃO

Pode-se observar que as propriedades dos biocarvões obtidos foram influenciadas pela temperatura de carbonização em todas amostras. O biocarvão da casca de arroz apresentou aumento com a elevação da temperatura, variando de 7,6 aos 350 °C para 9,7 aos 550 °C . A condutividade do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar teve seu menor valor aos 450 °C, enquanto o biocarvão da casca de arroz aumentou de 60,7 aos 350 °C para 109,9 aos 550 °C. A condutividade do biocarvão da casca do coco verde apresentou valores bem superiores aos demais biocarvões com valor de 1412 aos 450 °C. Valores elevados para o biocarvão da casca do coco também foram observados por outros autores como (ANGALAEESWARI; KAMALUDEEN, 2017; DEVENS et al., 2018).

A capacidade de troca catiônica apresentou redução para as três biomassas, esse comportamento também foi reportado para (WOODS, 2008)(HAEFELE et al., 2009), que observaram comportamento de redução da CTC com aumento da temperatura, no entanto os valores para o biocarvão da casca de arroz foi maior, de 180 mmol/kg. (ANGALAEESWARI; KAMALUDEEN, 2017) observaram o valor de 119,3 mmol/kg na CTC para biocarvão de casca de coco verde produzido a 450 °C, um valor significativamente maior que o obtido neste estudo.

Observou-se que as propriedades dos produtos das biomassas são influenciadas pela temperatura do processo de pirólise, porém não seguem um padrão uniforme. Portanto, pode-se ajustar os processos para obter produtos planejados para aplicações específicas, porém cada biomassa carece de estudos mais aprofundados.

## REFERÊNCIAS

ANGALAEESWARI, K.; KAMALUDEEN, Spb. Production and characterization of coconut shell and mesquite wood biochar. *International Journal of Chemical Studies*, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 442–446, 2017. Disponível em: <<http://www.chemijournal.com/archives/2017/vol5issue4/PartG/5-4-17-657.pdf>>

BRADY, Nyle C. e WEIL, Ray R. *Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos*. 3ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, (2010). *Anuário Estatístico do Agronegócio – Secretaria de Produção e Agroenergia*. Brasília: Mapa, 2010. 78 p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, (2017), *Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar*. – v. 1 – Brasília: Conab, 2013- v. Quadrimestral. Disponível em: < Disponível em: <http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 22 de set. 2018.

CONZ, R. Feola et al. Effect of Pyrolysis Temperature and Feedstock Type on Agricultural Properties and Stability of Biochars. *Agricultural Sciences*, n 8, p. 914933, 2017

DEVENS, K. U. et al. Characterization of Biochar from Green Coconut Shell and Orange Peel Wastes and Orange Peel Wastes. *Rev. Virtual Quim*, [s. l.], v. 10, n. 2, 2018. Disponível em: <<http://rvq.sbgq.org.br>>. Acesso em: 10 maio. 2019.

DOOLEY, K. L. Slow pyrolysis biochar from forestry residue and municipal and farm wastes : Characterization and their use in greenhouses as a soil amendment By. n. September, 2015.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Embrapa em Números - Portal EmbrapaSecretaria de Comunicação. Brasília, DF: [s. n.], 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/embrapa-em-numeros>. Acesso em: 16 abr. 2019

GOMES, M. S. Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise. 2010. 53 f. TCC (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis) - Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, SP, 2010

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HAEFELE, SM et al. Black Carbon (Biochar) in Rice-Based Systems: Characteristics and Opportunities. In: Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. p. 445–463.

HERNÁNDEZ MENA, Laidy Esperanza. Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s.n.], 2014.

Lehman J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. Biochar effects on soil biota – a review. Soil Biology and Biochemistry. 2011; 43:

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. Progress in Energy and Combustion Science, v. 37, p. 611-630, 2011.

MANGRICH, A; MAIA, C; NOVOTNY,E. Biocarvão: As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. Revista Ciência hoje. Vol 47. N 281, 2011.

MARY, G. S. et al. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture, New York, v. 5, n. 1, p. 43-53, Mar. 2016.

NÓBREGA, Patrícia C. Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: - Sequestro de carbono no solo, pág 1-38. 2011. Dissertação (mestrado) Instituto superior de agronomia: Universidade técnica de Lisboa.

NOVA CANA. A cana-de-açúcar como fonte de energia elétrica. [s. l.], 2016. Disponível em: <https://www.novacana.com/estudos/a-cana-de-acucar-como-fonte-de-energia-eletrica-241013>. Acesso em: 16 abr. 2019.

QIN, Jiaolong et al. Pyrolysis temperature-induced changes in the catalytic characteristics of rice husk-derived biochar during 1,3-dichloropropene degradation. Chemical Engineering Journal, n 330, p. 804-812, 2017.

ROCHA, A. M., SILVA, M. S., FERNANDES, F. M., SOARES, P. M., KONISH, F. Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas.

SOUZA, M.D. Avaliação das propriedades do biocarvão obtido por carbonização a partir de cascas de arroz, visando sua aplicação em solos agrícolas. São Leopoldo. 105 p, 2019. Dissertação (mestrado)-Universidade do Vale dos Sinos.

VIERA, R.B. ESTUDO EXPERIMENTAL DA PIRÓLISE LENTA DA CASCA DE ARROZ EM REATOR DE LEITO FIXO. 89 p, 2018. Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual Paulista

XIAOFENG, Bai et al. Properties and applications of biochars derived from different biomass feedstock sources. Int J Agric & Biol Eng, n 2, 242-250, 2017.

WOODS, William I. Amazonian dark earths : Wim Sombroek's vision. [s.l.] : Springer, 2008.