



CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO DE ACEROLA (*malphigia Emarginata*) COM $ZnCl_2$ COMO ADITIVO E PRÉ-TRATAMENTO EM CO_2 SUPERCRÍTICO

GEAN C. C. COSTA^{1*}, HEITOR O. N. ALTINO¹; CLAUDIO R. DUARTE¹;
MARCOS A. S. BARROZO.¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: geancarloscostaecosta@gmail.com

RESUMO – A biomassa lignocelulósica vêm se destacando como fonte para obtenção de energias renováveis devido a sua abundância. A agroindústria e a indústria alimentícia têm produzido resíduos e subprodutos que são biomassas e que podem ser melhor aproveitadas, como é o caso do resíduo de processamento de acerola (*malphigia Emarginata*). A carbonização hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica que tem despertado interesse, pois não necessita de uma etapa prévia de secagem da biomassa, promovendo assim uma economia de energia no processo. Este trabalho teve o objetivo de investigar a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola usando pré-tratamento alternado com CO_2 supercrítico e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), visando melhorar a qualidade do produto sólido (hidrocarvão). Foram estudadas a influência das variáveis temperatura ($T^{\circ}C$), tempo (t min) e concentração (C%) no rendimento de hidrocarvão. A caracterização dos hidrocarvões foi realizada mediante a análise imediata e cálculo do poder calorífico superior (PCS). Foram quantificados os efeitos das variáveis independentes no rendimento de hidrocarvão. Os resultados da análise imediata mostraram que em condições elevadas de $T^{\circ}C$, t(min) e C(%) houve redução no teor de materiais voláteis e aumento no teor de carbono fixo, conseqüentemente o poder calorífico se mostrou acima de $24 MJ.kg^{-1}$.

INTRODUÇÃO

O aumento populacional e o desenvolvimento econômico impactam fortemente a demanda energética. Embora haja um leque de possibilidades no que se refere às fontes de energia, os combustíveis fósseis ainda ocupam cerca de 20% da demanda mundial (Shi et al., 2017). Visando a reduzir o uso de fontes fósseis, técnicas alternativas como a conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica tem sido investigadas, por ser uma fonte abundante, de baixo custo, ambientalmente satisfatória e renovável (Khan et al., 2018)

A biomassa lignocelulósica é um insumo de origem natural, que pode ser obtido de fontes

florestais, agrícolas ou mesmo industrial, como rejeitos da agro-indústria por exemplo (Senthil e Lee, 2021). Em grande parte das biomassas lignocelulósicas, é estimado que os teores de celulose, hemicelulose e lignina estejam na faixa de 40% a 60%, 15% a 30% e 10% a 25%, respectivamente.

A indústria de processamento de frutas tem uma grande quantidade de resíduos que são descartados ou sub-aproveitados. A acerola tem um consumo crescente por ser uma importante fonte de vitamina C. No Brasil são processadas 40 milhões de toneladas por ano desta fruta, sendo os resíduos desse processamento 40% da massa total processada (Bewal et al., 2018; da Silva et al., 2013). Estes resíduos são biomassas

que poderiam ser melhor aproveitados em processos de conversão termoquímicos.

A carbonização hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica que tem despertado um crescente interesse, por não requerer uma etapa prévia de secagem (Lopes Barreiro et al., 2013). Além disso, apresenta como principais características as baixas temperaturas de operação (em comparação à pirólise), de 160 a 250°C e as elevadas pressões (de 5 a 50 MPa), tendo como produto principal o hidrocarvão (sólido) (Zhao et al., 2014). As condições operacionais contribuem para ionização da água (H_3O^+ e OH^-) que favorece uma catálise ácida. Dessa forma, reações de hidrólise, desidratação e descarboxilação ocorrem simultaneamente para formar o hidrocarvão (Khan et al., 2019).

Alguns Pré-tratamentos tem sido investigados visando preparar a biomassa para reações de conversão (Liu et al., 2019). Um dos pré-tratamentos que podem ser aplicados à biomassa lignocelulósica é aquele com CO_2 supercrítico. Este pré-tratamento se mostra eficiente por fatores como o baixo custo do CO_2 , elevada difusividade, elevado poder de dissolução, baixa viscosidade e baixa tensão superficial. Além disso, o CO_2 supercrítico não apresenta natureza reativa e nem toxicidade. Sendo assim, é possível promover a degradação das fibras de celulose, hemicelulose e lignina de modo eficaz. Isso facilita a ação de tratamentos posteriores, como o uso de sais, por exemplo (Che Hazam et al., 2015).

De modo geral, os sais podem ser aplicados como catalisadores em processos de conversão termoquímica da biomassa. Os sais de metal de transição apresentam esse potencial, pois atuam como ácidos de Lewis sendo capazes de quebrar ligações C-C e C-O (Wang et al., 2017).

A temperatura e o tempo de reação são variáveis que influenciam diretamente no processo de carbonização hidrotérmica. A temperatura está relacionada à degradação dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). O tempo de reação indica a permanência da biomassa no processo reacional. Sendo assim em condições de elevados tempo e temperatura, o rendimento de hidrocarvão diminui (Khan et al., 2019). Conforme já citado por outros autores, os sais,

por atuarem na quebra da parede celular e degradar as fibras de celulose, podem ter influência na qualidade do hidrocarvão conforme a concentração (Fan et al., 2021; Kumar et al., 2020).

MATERIAL E MÉTODOS

Biomassa

Os resíduos de acerola utilizados nesse trabalho foram obtidos da empresa Fruteza, indústria de polpas e sucos, localizada em Dracena - SP. O teor de umidade inicial da biomassa, 80% (b.u.), foi determinado através de secagem em estufa de circulação de ar em temperatura de $105^\circ C \pm 3^\circ C$ por 24h (ASTM-E871-82). A faixa granulométrica usada nos experimentos foi de 0,125mm a 2,00mm, obtida após moagem. A biomassa foi armazenada em sacos de polietileno os quais foram dispostos até o momento da realização do pré-tratamento em CO_2 supercrítico e posteriormente dos experimentos.

Pré-tratamento em CO_2 supercrítico

O sistema de pré-tratamento consistia em um cilindro de CO_2 (Gama gases especiais – IBG, 99% de pureza), o qual era acoplado a uma bomba tipo seringa (ISCO, modelo 500D) com capacidade volumétrica de 508,2 mL e pressões mínima e máxima iguais a 0,7 e 258,55 bar, respectivamente. Para que o gás fosse resfriado antes de entrar na bomba, foi utilizado um banho termostático (TECNAL, TE-84). Outro banho, de mesma marca e modelo, foi utilizado para manter o extrator aquecido. O extrator consistia em uma estrutura cilíndrica de volume interno igual a 63 mL com as seguintes dimensões: altura igual a 20,5 cm e diâmetro interno do leito igual a 1,98 cm.

Na Figura 1 tem-se o esquema do sistema de pré-tratamento em CO_2 supercrítico. No sistema, “A” corresponde ao cilindro de CO_2 ; “B” representa a bomba tipo centrífuga; “C” representa o reator; “D” e “E” representam os banhos termostáticos para resfriamento do gás e aquecimento do reator; “F” representa o controlador de temperatura; “G” o frasco de coleta e “V1” a “V4” representam as válvulas do sistema.

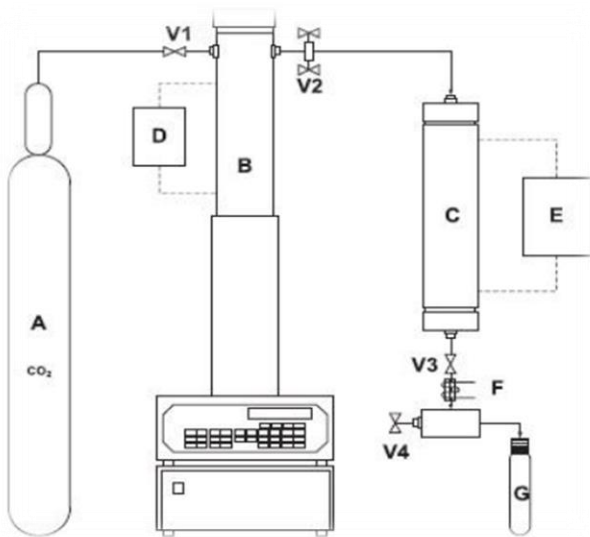


Figura 1 – Sistema de CO₂ supercrítico.

O pré-tratamento foi realizado em condições estabelecidas por Che Hamzam et al. (2015), sendo a temperatura e a pressão utilizadas de 200°C e 80 bar, respectivamente, enquanto o tempo de pré-tratamento foi de 30 min. Foram adicionadas quantidades fixas de 6 g de biomassa em razão 1:3 (biomassa seca e água), garantindo uma umidade de 75% (Che Hamzam et al., 2015)

Carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola

Para os procedimentos de carbonização hidrotérmica, foram preparadas soluções de cloreto de zinco em diferentes concentrações. A razão biomassa/água foi mantida em 1:10 e a agitação do sistema em 1500 rpm conforme estabelecido em Nogueira et al. (2019). Foram então utilizados 5 g de biomassa para 50 mL de solução aquosa de ZnCl₂.

A unidade referente à carbonização hidrotérmica utilizada neste estudo apresentou como componente principal, um reator cilíndrico com volume de 295,7 cm³. O reator foi acoplado a um sistema de controle e monitoramento, o qual permitiu a visualização da temperatura e pressão em tempo real, durante a reação. As Figuras 2 e 3 apresentam a unidade experimental de carbonização hidrotérmica.

Na Figura 2, 1 representa o reator envolto por uma grade de segurança; 2 representa o sistema de arrefecimento; 3 representa o sistema de aquisição de dados e 4 representa o

supervisório construído usando o software “Labview®”.



Figura 2 – Sistema de carbonização hidrotérmica.

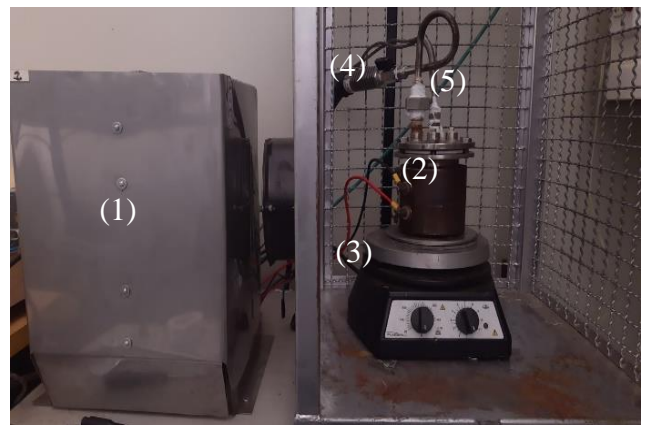


Figura 3 – Reator de carbonização hidrotérmica e sistema de arrefecimento.

Na Figura 3, 1 representa o sistema de arrefecimento; 2 representa o reator cilíndrico; 3 representa o agitador magnético; 4 representa o sensor de pressão e 5 o termopar.

Planejamento composto central

As variáveis independentes (temperatura, tempo de reação e concentração de aditivo) avaliadas no processo de carbonização hidrotérmica foram alternadas seguindo um planejamento do tipo composto central (PCC) com 16 experimentos, em que as condições avaliadas são mostradas na Tabela 1. O tempo de reação foi contado quando o sistema atingiu o *set point* e ao final do tempo foi desligada a coleira de aquecimento. Na Tabela 1 podemos observar as condições experimentais adotadas no planejamento experimental.

Tabela 1 – Planejamento composto central (PCC) do processo de carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola.

Experimento	T[°C] (X1)	t [min] (X2)	C[%] (X3)
1	170 (-1)	50 (-1)	2 (-1)
2	170 (-1)	50 (-1)	6 (+1)
3	170 (-1)	150 (+1)	2 (-1)
4	170 (-1)	150 (+1)	6 (+1)
5	230 (+1)	50 (-1)	2 (-1)
6	230 (+1)	50 (-1)	6 (+1)
7	230 (+1)	150 (+1)	2 (-1)
8	230 (+1)	150 (+1)	6 (+1)
9	161,38 (-1,29)	100 (0)	4 (0)
10	238,61 (+1,29)	100 (0)	4 (0)
11	200 (0)	35,64 (-1,29)	4 (0)
12	200 (0)	164,36 (+1,29)	4 (0)
13	200 (0)	100 (0)	1,43 (-1,29)
14	200 (0)	100 (0)	6,57 (+1,29)
15	200 (0)	100 (0)	4 (0)
16	200 (0)	100 (0)	4 (0)

As variáveis independentes foram adimensionalizadas (codificadas), sendo X1, X2 e X3 referentes à temperatura, tempo de reação e concentração de aditivo, respectivamente. A codificação das variáveis independentes foram realizadas pelas Eq's (1), (2) e (3).

$$X1 = \frac{T(^{\circ}C) - 200}{30} \quad (1)$$

$$X2 = \frac{t(min) - 100}{50} \quad (2)$$

$$X3 = \frac{C(\%) - 4}{2} \quad (3)$$

Após a realização dos ensaios, os produtos foram separados por filtração a vácuo e em seguida os hidrocarbões foram levados à estufa para secagem em 70 ± 3 °C por 24h. Após a secagem, foi calculado o rendimento de hidrocarbão conforme Eq (4):

$$RY(\%) = \frac{m_{HC}}{m_{bio}} * 100 \quad (4)$$

Em que “ m_{HC} ” é a massa de hidrocarbão obtida e “ m_{bio} ” é a massa inicial de biomassa adicionada ao reator, ambos em base seca.

Caracterização do hidrocarbão

A caracterização dos hidrocarbões foi realizada por meio da análise imediata, que teve como base as normas ASTM-E871-82 para o teor de umidade, ASTM-E1534-93 para o teor de cinzas (CZ%) e ASTM-E872-82 para o teor de materiais voláteis (MV%). O teor de carbono fixo, conforme as normas ASTM, foi obtido por diferença considerando os teores de materiais voláteis e cinzas já calculados. As Eqs (5), (6), (7) e (8) correspondem, respectivamente, à umidade, ao teor de cinzas (CZ%), ao teor de materiais voláteis (MV%) e ao teor de carbono fixo.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (5)$$

$$CZ(\%) = \frac{m_f - m_c}{m_a} \cdot 100 \quad (6)$$

$$MV(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_a} \cdot 100 \quad (7)$$

$$CF(\%) = 100 - MV(\%) - CZ(\%) \quad (8)$$

Em que “ m_i ” representa a massa inicial, “ m_f ” a massa final e “ m_a ” representa a massa de amostra utilizada.

O poder calorífico dos hidrocarbões foi obtido pelo modelo empírico de Parikh et al. (2005) que segue conforme a Eq (9).

$$PCS(MJ.kg^{-1}) = (0,35 * CF) + (0,15 * MV) - (0,00 * CZ) \quad (9)$$

Em que CF é o teor de carbono fixo, MV é o teor de materiais voláteis e CZ é o teor de cinzas.

Para a caracterização morfológica do resíduo de acerola, foi realizado a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que as amostras foram metalizadas utilizando metalizador Leica® SCD 050, e observadas usando um microscópio de varredura eletrônico (Carl Zeiss, EVO MA10) trabalhando com uma tensão de 10 kV e uma distância de trabalho de 10 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da biomassa

Através das análises de caracterização, é possível saber se determinada biomassa pode ser aplicada a processos de termoconversão visando a produção de biocombustíveis. A análise imediata é o principal procedimento utilizado para isso, pois quantifica parâmetros de suma importância para um combustível sólido. Nas Tabelas 2 e 3 tem-se a caracterização das biomassas seca e pré-tratada em CO₂ supercrítico por meio da análise imediata.

Tabela 2 – Análise imediata do resíduo de acerola seco.

Análise	Valor(%) ± desv.padrão
Teor de Umidade	80,84 ± 1,31*
Teor de Materiais voláteis (MV)	81,09 ± 0,67
Teor de Cinzas (CZ)	1,92 ± 0,21
Teor de carbono fixo (CF)	16,99 ± 0,71

*(Nogueira, 2020)

O teor de umidade obtido para o resíduo de acerola (Tabela 2) encontra-se de acordo com a literatura referente aos resíduos agroindustriais pois, de maneira geral, seu teor de umidade é acima de 75% (Nogueira et al., 2019; Ramadan et al., 2018).

O teor de materiais voláteis (MV%), mostra-se acima de 80%. Esse conjunto de substâncias é formado por: hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, alcatrão e a umidade (Nehdi, 2004). Além disso, os materiais voláteis apresentam forte influência na combustão do material (Wen et al. 2017).

O teor de cinzas, foi observado na faixa de 2% para as biomassas tratadas e não tratadas. Esse dado corresponde à presença de componentes inorgânicos na biomassa (Ramandan et al., 2018).

O teor de carbono fixo (CF%) para ambas as amostras (sem pré-tratamento e com pré-tratamento) foi acima de 16%. Para uma biomassa lignocelulósica, esse dado indica o percentual de carbono derivado da lignina,

sendo então utilizado como principal fonte na formação de carvão nas reações de conversão térmica (Mckendry, 2002).

Tabela 3 – Análise Imediata do resíduo de acerola pré-tratado em CO₂ supercrítico.

Análise	Valor(%) ± desv.padrão
Teor de Umidade	63,36 ± 6,27
Teor de Materiais voláteis (MV)	81,63 ± 0,32
Teor de Cinzas (CZ)	2,01 ± 0,21
Teor de carbono fixo (CF)	16,35 ± 0,16

No que se refere à Tabela 3, não foram observadas diferenças consideráveis quanto às propriedades físico-químicas da biomassa comparada com aquela que não sofreu pré-tratamento. Entretanto, a diferença entre as biomassas sem o pré-tratamento e a biomassa pré-tratada pode ser observada ao analisar as imagens capturadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme as Figuras 4 e 5. Nelas, pode-se observar que as fibras de celulose, hemicelulose e lignina se encontram mais filamentosas, o que indica a degradação das mesmas (Figura 5). Esse fenômeno ocorre por ação do CO₂ supercrítico com seu elevado poder de dissolução e elevada difusividade. Além disso, a presença de água somada ao fluido supercrítico pode favorecer a formação de ácido carbônico que, embora seja um ácido fraco, atua como catalisador ácido e ajuda na degradação das fibras (Badgujar et al., 2021).

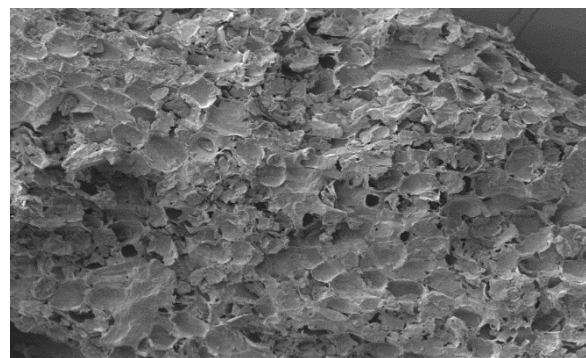


Figura 4 – Imagem via microscópio eletrônico de varredura do resíduo de acerola seco.

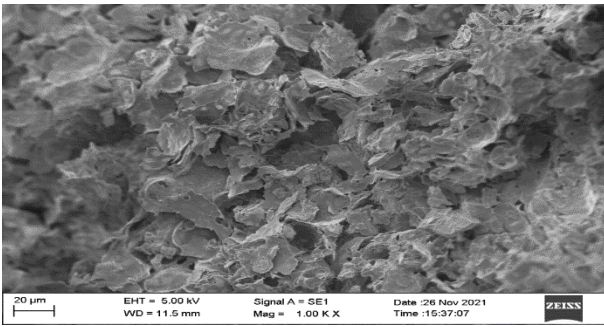


Figura 5 - Imagem via microscópio eletrônico de varredura do resíduo de acerola pré-tradado em CO₂ supercrítico.

Carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola pré-tradado em CO₂ supercrítico com adição de solução aquosa de ZnCl₂

O processo de carbonização hidrotérmica foi realizado seguindo as condições propostas pelo planejamento composto central (PCC) mostrado na Tabela 1.

A Figura 6 apresenta o perfil do processo de carbonização hidrotérmica utilizando como base o experimento 11 do planejamento experimental (condições de: 200°C de temperatura, tempo de 36 minutos e aditivo em concentração de 4%).

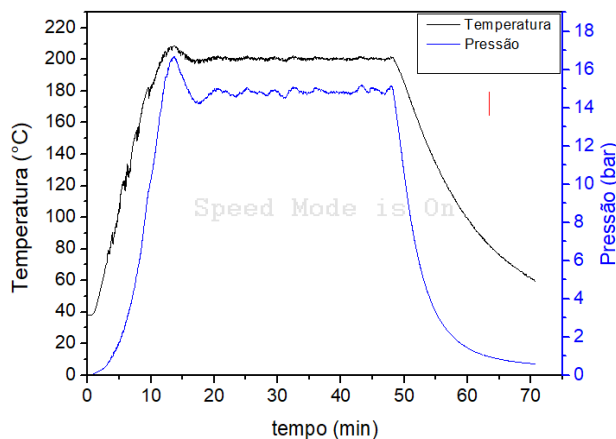


Figura 6 - Perfil de temperatura e pressão em função do tempo de reação.

A partir dos resultados do rendimento de sólido (hidrocarvão), RY(%), apresentado na Figura 7, foi obtida a equação de regressão (Equação 10) na forma codificada das variáveis independentes, sendo então seus efeitos quantificados nesta resposta. Para este estudo, foi definido nível de significância (probabilidade máxima de erro no teste de hipótese) de 10% ($p < 0,10$).

$$RY(\%) = 54,09 - 7,55 * X1 - 1,02 * X1^2 - 1,26 * X2 - 0,73 * X2^2 - 1,53 * X3 - 0,68 * X1 * X2 - 0,58 * X1 * X3 \quad (10)$$

A Eq. (7) (R^2 0,989) informa que tanto a temperatura (X1) como tempo (X2) de reação apresentam efeitos lineares e não lineares, no entanto, o efeito (negativo) da temperatura se mostra mais intenso que os demais. Há também os efeitos relacionados às interações temperatura-tempo e temperatura-concentração. Observa-se na Figura 7, que os maiores rendimentos obtidos foram dos testes realizados em baixas temperatura, tempo e concentração de aditivo. O experimento 1 apresentou maior rendimento de hidrocarvão, enquanto os experimentos 5 a 8 realizados nas maiores temperaturas resultaram em rendimentos abaixo de 50%. Khan et al. (2019) reportam que o baixo rendimento por ação de elevadas temperaturas é consequência das reações de desidratação e descarboxilação as quais resultam na redução do teor de oxigênio e hidrogênio dos sólidos, bem como redução do teor de materiais voláteis.

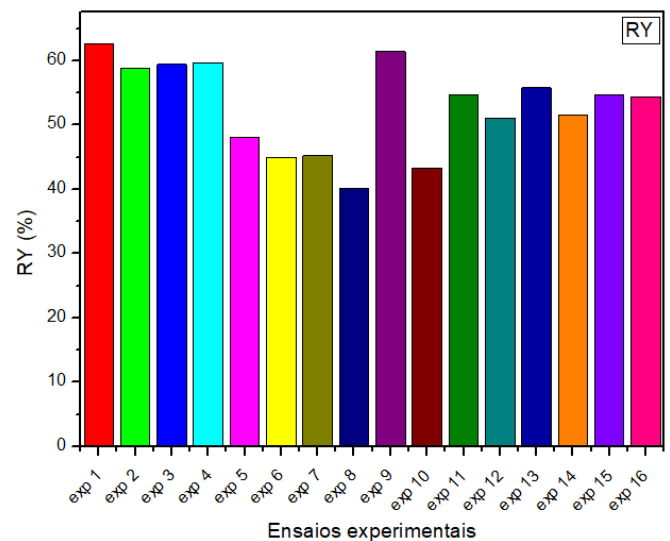


Figura 7 – Rendimento de hidrocarvão.

A Figura 8 mostra a superfície de resposta do rendimento do rendimento de hidrocarvão (RY) em função das variáveis temperatura e tempo, obtida por meio da Equação 10.

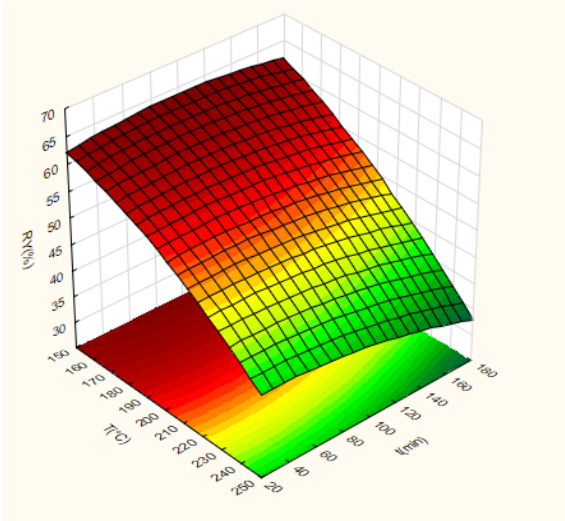


Figura 8 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RY%) em função da temperatura (X1) e tempo de reação (X2).

Para os processos hidrotérmicos, a temperatura é uma importante variável e com forte influência. Com o aumento da temperatura, ocorre uma ionização forçada da água onde suas propriedades são modificadas. Dessa forma, tem-se alterações na viscosidade do meio aquoso permitindo maior penetração de água subcrítica ou do aditivo nos poros da biomassa, o que conseqüentemente resulta em sua degradação (Khan et al., 2019).

O experimento 1, foi realizado a 170°C e em baixo tempo de reação, o que conseqüente leva a uma baixa interação da biomassa com o meio reacional. O experimento 9, que foi realizada na menor temperatura (161,38°C de temperatura) apresentou rendimento próximo ao obtido no experimento 1, mas foi realizado em tempo superior. Experimentos como 7 e 8 apresentaram $RY < 50\%$ devido também à interação com o tempo, visto que foram tempos mais altos. Nos experimentos de 13 a 16 realizados em temperatura e tempo intermediários, observa-se rendimentos acima de 50%. Os experimentos 15 e 16 consistem nas réplicas no ponto central, em que se observa boa reprodutibilidade haja vista que houve diferença de apenas 0,40% nos valores de RY.

Na Figura 9 podemos observar a superfície de resposta do rendimento do hidrocarvão em função da temperatura e concentração de aditivo.

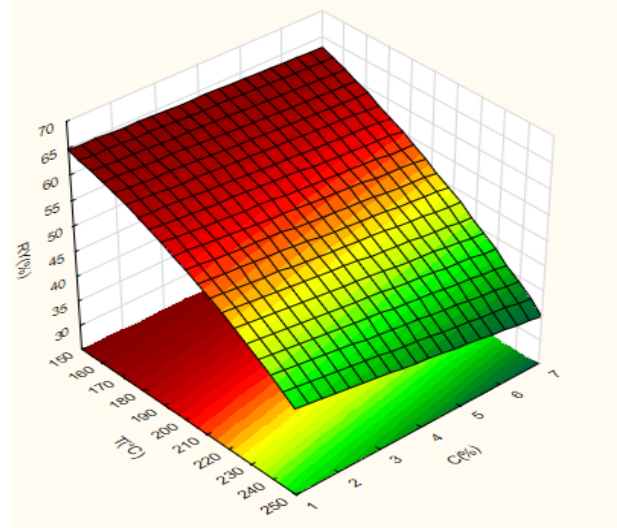


Figura 9 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RY%) com efeitos de temperatura (X1) e concentração de aditivo (X3).

A redução de RY quando se aumentou a concentração do aditivo se explica pelo caráter ácido do cloreto de zinco que favorece o consumo da biomassa (Li et al., 2020; Romero et al., 2016; Wang et al., 2017). Nos experimentos 13 e 14 os quais representam os níveis extremos de concentração de aditivo, em que as variáveis tempo e temperatura permaneceram em valores de 100 min e 200°C, respectivamente. Nessa situação observou-se diferença de 4,28 em RY.

Segundo Romero et al. (2016), no pré-tratamento de biomassa com $ZnCl_2$, o efeito do sal depende também das condições de temperatura, utilizadas, conforme também observado neste trabalho.

Análise imediata dos hidrocarvões

Os resultados obtidos através da análise imediata dos hidrocarvões referentes à cada condição estabelecida no planejamento experimental podem ser visualizados nas Figuras 10, 11, 12 e 13. Observa-se que as variáveis independentes apresentaram forte influência nestas respostas.

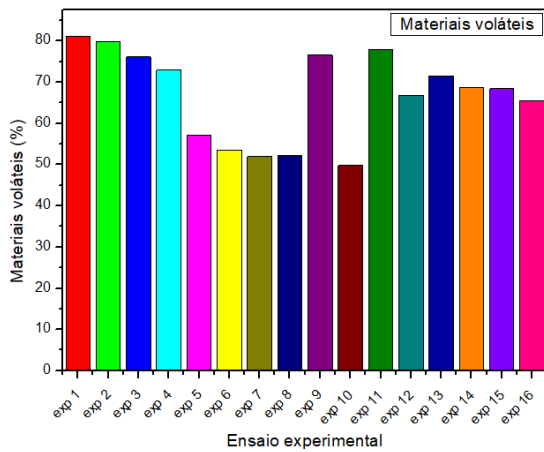


Figura 10 – Teor de materiais voláteis dos hidrocarvões.

A partir dos resultados da análise imediata, verifica-se que: o teor de materiais voláteis (MV) diminuiu e o teor de carbono fixo aumentou conforme aumentaram a temperatura e tempo de reação. Sendo assim, o maior valor para MV foi obtido no experimento 1 (80,9%), seu menor valor foi obtido no experimento 8 (52,51%). Wilk et al. (2021) afirmam que a temperatura de reação exerce forte influência sobre os MV, em que elevadas temperaturas corroboram para a redução do mesmo.

A concentração de aditivo se mostrou influente quanto aos MV, pois ao comparar os pontos axiais de concentração (experimentos 13 e 14), em que se tem condições fixas de temperatura e tempo de reação para ambos os testes, a menor concentração de aditivo resultou em maior teor de MV.

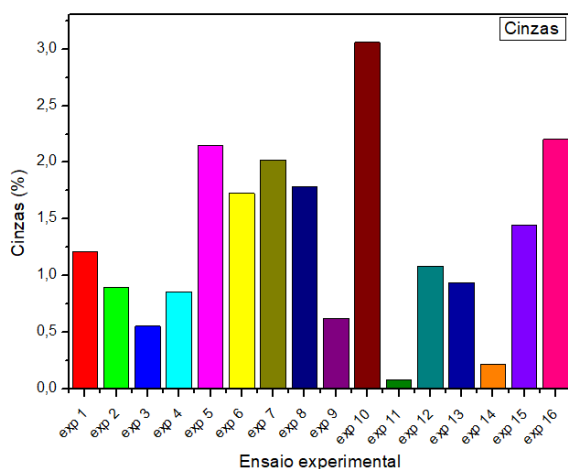


Figura 11 – Teor de cinzas dos hidrocarvões.

O baixo teor de cinzas presentes nos hidrocarvões (Figura 11) indica a baixa concentração de componente inorgânicos em

concordância com o obtido na caracterização da biomassa seca.

Os valores mais baixo e mais alto encontrados para o teor de cinzas (CZ%) foram 0,23 e 3,09%, os quais correspondem aos experimentos 14 (concentração de aditivo mais elevada), e 10 (temperatura mais elevada), respectivamente. Esta tendência pode ser também comprovada, analisando os experimentos de 1 a 4, que foram realizados em baixas temperaturas, apresentaram resultados na faixa de 0,80 a 0,98 %, já os testes de 5 a 8 (realizados em altas temperaturas) apresentam CZ% na faixa de 1,43 a 2,16 %. O mesmo comportamento foi também observado por Reza et al. (2013) no estudo da carbonização hidrotérmica de cascas de arroz.

Os maiores resultados para o teor de carbono fixo (CF%) foram observados nos experimentos de 6 a 8 e 10 (Figura 12), que foram realizados em temperaturas mais elevadas.

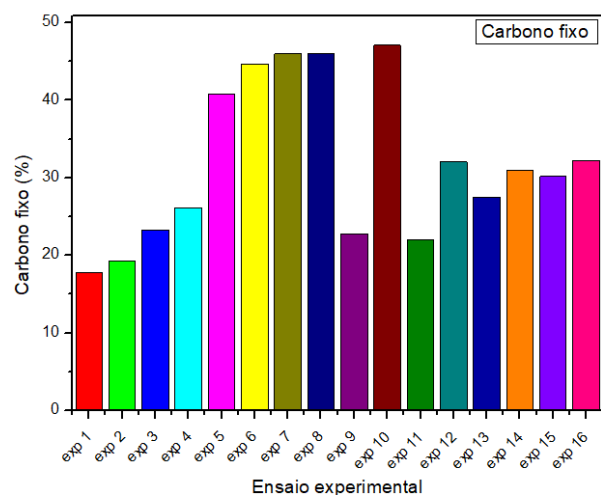


Figura 12 – Teor de carbono fixo dos hidrocarvões.

Analisando os pontos axiais de menor e maior temperatura (experimentos 9 e 10, observa-se que o valor de CF% é quase o dobro para o experimento de maior temperatura (teste 10). Nesse mesmo sentido, os pontos axiais de concentração de $ZnCl_2$ (experimentos 13 e 14) mostram que uma maior concentração de aditivo resulta em maior teor de carbono no hidrocarvão

Segundo Martinez et al. (2021) o teor de carbono fixo garante maior qualidade do hidrocarvão como combustível sólido e seu aumento é influenciado pela despolimerização

e desvolatilização. No que se refere à despolimerização, a presença do cloreto de zinco contribui nas etapas de desidratação e fragmentação no mecanismo de reação da HTC, ou seja, o aditivo utilizado contribui diretamente para o aumento de CF%.

Em geral, o tempo e a temperatura de reação tenderam a diminuir os teores de voláteis e a incrementar os valores de carbono fixo. O teor de carbono fixo.

O poder calorífico superior é um parâmetro que informa a quantidade de energia por unidade de massa que determinado material combustível produz e, pode ser determinado matematicamente por diversas equações empíricas (Parikh et al., 2005). Na execução do planejamento experimental, o maior valor de PCS (MJ.kg^{-1}) obtido foi 24,46, nas condições de elevados tempo, temperatura e concentração de ZnCl_2 (experimento 8), conforme pode ser observado na Figura 13.

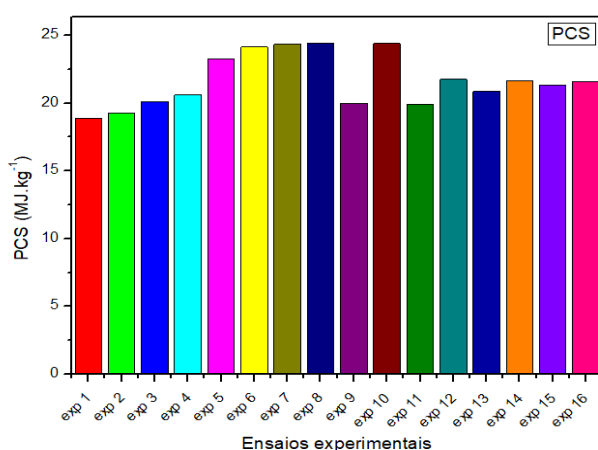


Figura 13 – Poder calorífico dos hidrocarvões.

Ao observar os experimentos de número 9 ao 12, os quais representam pontos axiais de temperatura e tempo em concentração constante de ZnCl_2 , a diferença de PCS (MJ.kg^{-1}) entre 9 e 10 foi 4,01, enquanto para os experimentos 11 e 12 foi 1,77, mostrando que o efeito da temperatura é maior que o do tempo nesta resposta. Khan et al. (2019) afirmaram que o aumento de temperatura influenciou diretamente na degradação da hemicelulose e celulose (a partir de 220°C). Dessa forma, carvão tende a ser formado por componentes da lignina, que tem suas fibras mais resistentes. Guo et al. (2016) verificaram que o poder calorífico de hidrocarvão com base em lignina

foi maior em relação aos de celulose e hemicelulose.

Os efeitos de concentração, embora afetem positivamente o PCS (MJ.kg^{-1}), também não são tão intensos quanto os efeitos da temperatura. Por ter influência direta no mecanismo de reação, o ZnCl_2 tende a acelerar etapas como desidratação, fragmentação e hidrólise. Dessa forma, o cloreto de zinco se encontra diretamente ligado ao aumento do teor de carbono fixo no hidrocarvão (Li et al., 2020; Romero et al., 2016). O desmembramento das fibras de hemicelulose e celulose em moléculas menores tornam o sólido rico em lignina, que apresenta maior poder calorífico Guo et al. (2016).

Sendo assim, considerando a qualidade do hidrocarvão para sua aplicação como combustível sólido são necessárias condições de elevada T, t e C, pois a combinação desses efeitos favorece o aumento da densidade energética do hidrocarvão.

CONCLUSÃO

O pré-tratamento em CO_2 supercrítico favoreceu a ação do cloreto de zinco durante a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola através da abertura dos filamentos das fibras de celulose, hemicelulose e lignina. As variáveis independentes (temperatura, tempo e concentração) se mostraram significativas e com forte influência sob o rendimento de hidrocarvão (RY%), bem como sob as propriedades físico químicas como MV%, CF% e PCS (MJ.kg^{-1}). Dessa forma o maior rendimento obtido foi de 62,55%, nos menores níveis das variáveis independentes estudadas. Por outro lado, a qualidade do hidrocarvão para sua aplicação como combustível sólido foi aumentada em são necessárias condições de elevada T, t e C, pois a combinação desses efeitos favorece o aumento da densidade energética do hidrocarvão. Os maiores valores de Carbono fixo para o hidrocarvão obtido neste estudo foi de 46,06% e o maior valor obtido para o poder calorífico foi igual a 24,46 MJ.kg^{-1} . Dessa forma o uso de ZnCl_2 proporcionou melhoria na qualidade do hidrocarvão quanto a sua aplicabilidade como combustível sólido.

REFERÊNCIAS

- BADGUJAR, K. C.; WILSON, L. D.; BHANAGE, B. M. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 102, p. 266–284, mar. 2019
- BELWAL, T. et al. Phytopharmacology of Acerola (*Malpighia* spp.) and its potential as functional food. *Trends in Food Science & Technology*, v. 74, p. 99–106, abr. 2018.
- CHE HAMZAH, N. H. et al. Investigation of the Effect of Supercritical Carbon Dioxide Pretreatment on Sugar Yield Prior to Enzymatic Hydrolysis of Empty Fruit Bunches. *Industrial Biotechnology*, v. 11, n. 5, p. 272–276, out. 2015.
- DA SILVA, D. I. S. et al. Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during drying process. *Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 557–562, out. 2013.
- FAN, H. et al. Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic characteristics. *Waste Management*, v. 121, p. 255–264, fev. 2021.
- GUO, S. et al. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Conversion and Management*, v. 123, p. 95–103, set. 2016.
- KHAN, A. S. et al. Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid. *Journal of Cleaner Production*, v. 170, p. 591–600, jan. 2018.
- KHAN, N.; MOHAN, S.; DINESHA, P. Regimes of hydrochar yield from hydrothermal degradation of various lignocellulosic biomass: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 288, p. 125629, mar. 2021.
- KHAN, T. A. et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, v. 130, p. 105384, nov. 2019.
- KIM, D.; LEE, K.; PARK, K. Y. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, v. 130, p. 120–125, ago. 2014.
- KUMAR, R. et al. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 123, p. 109763, maio 2020
- LI, F. et al. One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂. *Chemosphere*, v. 254, p. 126866, set. 2020.
- LIU, Y. et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. *Green Chemistry*, v. 21, n. 13, p. 3499–3535, 2019.
- LÓPEZ BARREIRO, D. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, v. 53, p. 113–127, jun. 2013.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 1, p. 37–46, maio 2002.
- MÉNDEZ, A. et al. Hydrochars from industrial macroalgae “*Gelidium Sesquipedale*” biomass wastes. *Bioresource Technology*, v. 275, p. 386–393, mar. 2019.
- NEHDI, M. A reply to the discussion by A. Demirbas of the paper “Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete”. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 7, p. 1271–1272, jul. 2004.
- NOGUEIRA, G. D. R.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrothermal carbonization of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) wastes and its application as an adsorbent. *Waste Management*, v. 95, p. 466–475, jul. 2019.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G. A correlation for calculating HHV

from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, v. 84, n. 5, p. 487–494, mar. 2005.

RAMADAN, L.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. A New Hybrid System for Reuse of Agro-industrial Wastes of Acerola: Dehydration and Fluid Dynamic Analysis. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, n. 8, p. 2273–2283, ago. 2019.

REZA, M. T. et al. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, v. 49, p. 86–94, fev. 2013.

ROMERO, I.; RUIZ, E.; CASTRO, E. Pretreatment With Metal Salts. In: *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 209–227.

SENTHIL, C.; LEE, C. W. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 137, p. 110464, mar. 2021.

SHI, Y. et al. Recent progress on upgrading of bio-oil to hydrocarbons over metal/zeolite bifunctional catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 7, n. 12, p. 2385–2415, 2017.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 62, p. 33–86, set. 2017.

XI, Y. et al. Ultrasonic pretreatment and acid hydrolysis of sugarcane bagasse for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 36, n. 11, p. 1779–1785, nov. 2013.

ZHAO, P. et al. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Applied Energy*, v. 131, p. 345–367, out. 2014.