



## **LEITO FIXO APLICADO À PIRÓLISE DE FIBRA DE COCO: EFEITO DA TEMPERATURA E DA ADIÇÃO DE MgCl<sub>2</sub>**

ADJENTINA B.L. SPIRANDELLI<sup>1</sup>, BEATRIZ C. SILVÉRIO<sup>1\*</sup>,  
MÁRIO S. DA LUZ<sup>1</sup>, KASSIA G SANTOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.

\*e-mail: beatriz.silvério@uftm.edu.br

**RESUMO** – Analisou-se o efeito da temperatura pirolítica e da adição de cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) nos produtos pirolíticos para a pirólise da fibra de coco em leito fixo. Foi realizado um planejamento experimental <sup>22</sup> com duas réplicas no ponto central, a fim de avaliar os efeitos da temperatura de pirólise (350, 400 e 450 °C) e da adição de MgCl<sub>2</sub> (0, 5 e 10 %) no rendimento dos produtos líquidos, bio carvão e bio-gás. Observou-se que o rendimento dos produtos líquidos é favorecido pelo aumento da temperatura de pirólise e baixas concentrações do sal; pois a maior temperatura de pirólise, de 450 °C sem adição de MgCl<sub>2</sub> resultou num rendimento de bio-óleo de 52%. Já para o biocarvão observou-se que a maior concentração de MgCl<sub>2</sub> e menor temperatura de pirólise, resultou em maior rendimento; 37% de biocarvão. Quanto ao bio-gás o menor rendimento observado foi para baixas temperaturas e altas concentrações do sal, 15%. Pela análise dos espectros de FTIR dos produtos pirolíticos das biomassas, obteve-se como principais estruturas químicas presentes na fase aquosa o alongamento O-H, ligações aromáticas C=C e C-H; já nos bio carvões identificou-se a presença de alongamentos O-H, ligações C-Hn, C=C aromáticas, CH<sub>2</sub>, C-O, C-O-C e C-H aromáticas. Os resultados da análise elementar para o biocarvão apresentou maior teor de carbono (C = 48,3 % a 67,6 %) em relação aos teores de oxigênio (O = 14 % a 36 %), hidrogênio (H = 3% a 5,34 %) e nitrogênio (N = 14,7 – 10,3%). Os teores de voláteis calculados no biocarvão de fibra de coco representam 28 a 70 % b.s., variação que pode ter sido devido a concentração de sal e temperatura de pirólise. Os teores de carbono fixo variaram de 20 a 58% b.s. Além disso o maior valor de HHV calculado para o biocarvão, (25,09 MJ/kg), foi na condição de maior temperatura sem a presença de MgCl<sub>2</sub>.

## **INTRODUÇÃO**

Mundialmente são produzidas mais de 61 milhões de toneladas de coco por ano, sendo o Brasil responsável pela produção de mais de 2,7 milhões de toneladas. A maior parcela desse resíduo é constituída pela fibra de coco, que apresenta um grande potencial para ser reaproveitada através de diversos processos gerando produtos e combustíveis renováveis; agregando, então, novamente valor a esse resíduo (BÓREL, 2018).

Existem diversas rotas para a produção de energia e materiais através de biomassas como

por exemplo, a fibra de coco. Dentre os processos térmicos destaca-se a pirólise, por ser economicamente viável e originar biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado (Bahng *et al.*, 2009).

A pirólise consiste na decomposição química da biomassa, pelo calor, na ausência total ou parcial de oxigênio. Durante esse processo ocorre uma série de reações químicas complexas, nas quais a estrutura molecular da biomassa é fracionada pelo calor, liberando compostos de carbono na forma de vapores condensáveis, originando o bio-óleo e extratos ácidos; de vapores não condensáveis,

denominado bio-gás e de resíduo sólido, conhecido como biocarvão (Diniz, 2005).

A pirólise é vista como um método promissor para exploração energética da biomassa como fonte de energia limpa (Bahng *et al.*, 2009), uma vez que permite diferentes combinações entre as variáveis do processo, e consequentemente o direcionamento para a formação do produto desejado. Esses produtos podem ser destinados para diferentes finalidades, destacando-se como insumos químicos para diversas aplicações ou combustíveis (Xavier, 2016).

O presente trabalho tem como objetivo estudar experimentalmente a pirólise da fibra de coco utilizando um reator de leito fixo, para obtenção de biocarvão e bio-óleo. Foi estudado o efeito da temperatura e da adição do cloreto de magnésio como catalisador, sobre os rendimentos de biocarvão, bio-óleo e gás. Os produtos também foram caracterizados química e fisicamente.

## MÉTODOS

### Preparo e caracterização da fibra de coco

Para a preparação da fibra, foram retirados o epicarpo, albúmen sólido e endocarpo do fruto, restando apenas o mesocarpo, ou seja, a fibra do coco. Posteriormente essa fibra foi desfiada manualmente e disposta em recipiente de alumínio, o qual foi levado à estufa de convecção natural para secagem por 24 horas a 60 °C. A fibra de coco seca foi moída em moinho de facas (*Fortinox*<sup>®</sup>, modelo *Star FT50*) até atingir granulometria inferior a 1 mm.

As partículas da fibra de coco foram caracterizadas quanto à sua densidade aparente, obtida por picnometria empregando éter de petróleo ( $\rho=0,650 \text{ g.mL}^{-1}$ ), enquanto a densidade real foi obtida em um picnômetro a gás hélio, e a densidade *bulk* com a utilização de uma proveta graduada e balança.

### Análises imediata e elementar

Tanto a fibra de coco como o biocarvão produzido foram submetidos à análise imediata a fim de determinar os teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo.

Os teores de umidade (TU % b.u.) foram calculados pela Equação (1), (Santana Jr., 2013 e Cunha *et. al.*, 2015).

$$TU\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (1)$$

em que  $m_i$  é massa inicial da biomassa em *in natura* (g) e  $m_f$  a massa final após a secagem (g).

O teor de voláteis (TV%) foi determinado em triplicata dispondo aproximadamente 1 g da biomassa seca em um cadinho, inserido na mufla a  $950 \pm 20$  °C por 7 minutos. O teor de voláteis foi calculado pela Equação (2), ou seja, através da diferença percentual entre a massa inicial ( $m_i$ ) e final ( $m_f$ ) (NBR 8112/86; ASTM E872-82).

$$TV\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (2)$$

Os teores de cinzas (TC%) foram determinados em triplicata para cada biomassa aquecida na mufla a  $600 \pm 10$  °C, por 3 horas. Posteriormente, o conjunto foi resfriado naturalmente no interior da mufla e ao atingir temperatura ambiente, pesado na balança.

O teor de cinzas foi calculado, como indica a Equação (3), pela razão entre as massas da amostra depois e antes do aquecimento (Morais, 2010).

$$TC\% = \frac{m_c}{m_i} \quad (3)$$

em que  $m_c$  é a massa de cinzas (g), ou seja, a massa final após o aquecimento e  $m_i$  a massa inicial da amostra (g).

O teor de carbono fixo (CF%) de cada biomassa foi determinado por diferença, como apresentado na Equação (4) (NBR 8112/26; ASTM D3172).

$$CF\% = 100 - TV\% - TC\% \quad (4)$$

### Espectroscopia na Região do Infravermelho das biomassas e produtos das extrações

A fibra de coco seca, bem como suas cinzas e as amostras finais utilizadas para determinação dos teores de extrativos, lignina, holocelulose (composta por celulose e hemicelulose) e celulose foram caracterizadas através de espectros de infravermelho para

determinação dos principais grupos funcionais presentes nessas matérias. As análises foram realizadas em espectrômetro de infravermelho por Transformação de Fourier (FT-IR) da marca *Agilent* modelo *Cary 600* no Laboratório de Filmes Finos na UFTM no modo ATR para medida de absorvância, na faixa de comprimento de onda de 800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise elementar do biocarvão foi estimada por análise aproximada usando as correlações de Nuchhen 2016. Os elementos, C, H e O estimados de acordo com as Equações (5) a (7) respectivamente. O componente N foi obtido pela diferença entre os valores dos demais.

$$C = -35,9972 + 0,7698.TV\% + 1,3269.CF\% + 0,3250.TC\% \quad (5)$$

$$H = 55,3678 - 0,4830 * TV\% - 0,5319 * CF\% - 0,5600.TC\% \quad (6)$$

$$O = 223,6805 - 1,7226.TV\% - 2,2296.CF\% - 2,2436.TC\% \quad (7)$$

O Poder Calorífico do carvão da fibra de coco (HHV [MJ/kg]) foi estimado por meio da correlação mostrada na Equação (8) (Parikh *et al.*, 2005). Esta utiliza os dados da análise elementar para a predição do poder calorífico, assumindo que HHV (MJ/kg) é função do carbono fixo (CF%), material volátil (TV%) e cinzas (TC%).

$$HHV = 0,356.CF\% + 0,1559.TV\% - 0,0078.TC\% \quad (8)$$

### Análise Termogravimétrica

A termogravimetria foi realizada em um analisador termogravimétrico *Shimadzu DTG-60* (*Shimadzu Termogravimetric Analyzer*), na UFES, *Campus São Mateus*.

Os ensaios termogravimétricos dinâmicos foram conduzidos na faixa média de temperatura de 30 a 900°C (303,15 a 1173,15 K) e em atmosfera inerte com fluxo contínuo de gás nitrogênio, com vazão de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nesses experimentos as amostras de fibra de coco, foram analisadas empregando taxas de aquecimento 20, 30, 40 e 50  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e foram obtidas as curvas da perda de massa

(TG) e derivada da perda de massa (DTG) com a elevação da temperatura para as amostras.

### Experimentos de pirólise em Leito Fixo

Na Figura 1, observa-se o sistema experimental.

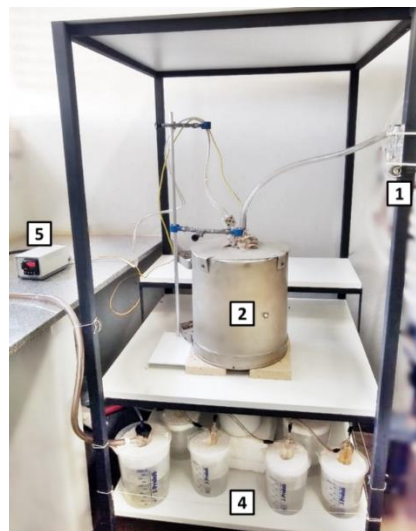


Figura 1: Sistema de pirólise: (1) rotâmetro, (2) forno/reator de leito fixo, (3) sistema de condensação e (4) controlador.

Nos experimentos da pirólise da fibra de coco em leito fixo, foram avaliados os efeitos da temperatura e do teor do aditivo  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (cloreto de magnésio) adicionado as biomassas, em relação a quantidade dos produtos líquidos (bio-óleo e extrato ácido), sólidos (biocarvão) e gasosos (bio-gás) produzidos.

Foi desenvolvido um planejamento fatorial  $2^2$  com intuito de analisar o efeito da temperatura de pirólise a 350 e 450  $^{\circ}\text{C}$ , além do teor mássico de  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 0 e 10 % (em relação a massa da biomassa), com duas réplicas no ponto central (400 $^{\circ}\text{C}$  e 5 % de  $\text{MgCl}_2$ ) como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Matriz de planejamento experimental com os 4 experimentos e as 2 réplicas no ponto central.

Exp	Temperatura	Concentração $\text{MgCl}_2$
1	350 $^{\circ}\text{C}$	0%
2	350 $^{\circ}\text{C}$	10%
3	450 $^{\circ}\text{C}$	0%
4	450 $^{\circ}\text{C}$	10%
5	400 $^{\circ}\text{C}$	5%
6	400 $^{\circ}\text{C}$	5%

Os rendimentos percentuais em massa de produtos líquidos (bio-óleo e extratos ácidos) LY, biocarvão (CY) e bio-gás (GY) foram calculados de acordo com as Equações (9), (10) e (11) respectivamente, para cada biomassa em que  $W_{Liq}$  é a massa de líquidos condensados,  $W_{char}$  é a massa residual de biocarvão e  $W_0$  é a massa inicial de biomassa. A análise estatística dos efeitos foi realizada para um intervalo de confiança de 95%.

$$LY(\%) = \frac{W_{Liq}}{W_0} \times 100\% \quad (9)$$

$$CY(\%) = \frac{W_{char}}{W_0} \times 100\% \quad (10)$$

$$GY(\%) = 100 - LY - CY\% \quad (11)$$

As pirólises foram realizadas em um reator tubular de quartzo com 20 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, que era inserido no interior de um forno tubular com resistência elétrica embutida. Os voláteis eram transportados para um sistema de condensação inseridos em banhos individuais de gelo composto por um kitassato de 250 ml, o qual era conectado a cinco *trapes* e um Kitassato de 1 L conectados em série através de mangueiras atóxicas.

## RESULTADOS

### Caracterização da Biomassa

As densidades *bulk*, aparente e real para as partículas de fibra de coco estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Densidades bulk, aparente e real da FC.

$\rho_{bulk} (g.cm^{-3})$	$\rho_p (g.cm^{-3})$	$\rho_{real} (g.cm^{-3})$
0,2243	0,47677	1,2468

O diâmetro das partículas de fibra de coco selecionadas para os experimentos de pirólise deste trabalho encontra-se a faixa de 355  $\mu$ m a 1 mm.

Análise Imediata: O teor de umidade da fibra de coco *in natura* obtido foi de 86,18 $\pm$ 1,71 %, valor condizente com descrito por Rosa *et al.* (2001) como sendo cerca de 85 %.

A Tabela 3 traz os teores de cinzas, voláteis e carbono fixo das biomassas após secagem comparados com resultados da literatura.

Tabela 3 – Análise imediata das biomassas comparada a resultados da literatura.

Biomassa	TC [%]	TV [%]	CF [%]	Referência
<b>Fibra de coco</b>	<b>3,75 <math>\pm</math> 0,38</b>	<b>85,42 <math>\pm</math> 0,10</b>	<b>10,83</b>	<b>Este trabalho</b>
Fibra de coco	3,21	73,30	23,49	Cortez <i>et al.</i> , (2009)
Fibra de coco	1,76	77,83	11,22	Figueiredo, (2011)
Fibra de coco	8,58	62,48	28,92	Ferreira <i>et al.</i> , (2016)
Fibra de coco	4,7	70,6	24,7	Rendeiro <i>et al.</i> , (2008)
Casca de coco	1,99	84,11	13,9	Aggrizzi, (2018)

Observa-se valores encontrados coerentes com os da literatura para a distribuição dos teores obtidos, com maior índice de voláteis (TV), seguido por de carbono fixo (CF) e posteriormente cinzas (TC).

O teor de cinzas está relacionado à presença de substâncias minerais, como fósforo, cálcio, sódio, potássio presentes nas biomassas. A biomassa apresentou baixos teores de cinzas. Também se observou teores de cinzas relativamente baixos.

Já os teores de voláteis e carbono fixo observados evidenciam a expressiva quantidade mássica de compostos, que podem ser decompostos no processo pirolítico. Segundo García *et al.* (2014), ao se aquecer a biomassa ocorre a liberação do material volátil, na sequência, o carbono fixo se decompõe originando bio-carvão. Sendo assim, uma alta razão voláteis/carbono fixo indica uma alta reatividade da biomassa.

O valor de HHV obtido para a fibra de coco a partir da Equação 8 foi de 14,57 MJ/kg.

Análise Elementar: A Tabela 4 apresenta os valores calculados para a análise elementar da fibra de coco. Percebe-se que os teores de C e de O são mais expressivos na fibra.

Tabela 4: Análise elementar da fibra de coco.

Biomassa	composição elementar %			
	C	H	O	N
Casca de coco (Bizzo, 2018)	48,2	5,2	33,1	2,98
Fibra de coco (Cortez, 2009)	42,11	5,35		0,95
Casca de coco (Cortez, 2009)	45,48	5,65		0,44
Casca de coco (Jenkins, 1990)	48,23	5,23		2,98
<b>Fibra de coco (este trabalho)</b>	<b>45,35</b>	<b>6,25</b>	<b>43,97</b>	<b>4,44</b>

Observou-se que os dados obtidos a partir da correlação foram coerentes com trabalhos da literatura analisados.

**Análise Termogravimétrica:** Através das Figuras 2 é possível observar o efeito da taxa de aquecimento na degradação térmica da biomassa. Nota-se que o aumento da taxa de aquecimento provocou a elevação da taxa máxima de conversão, gerando picos de degradação mais altos. Isso é devido ao fato de as reações pirolíticas serem endotérmicas, logo, a velocidade de devolatilização da biomassa aumenta devido a maior disponibilidade de energia fornecida ao sistema (Xavier, 2016).

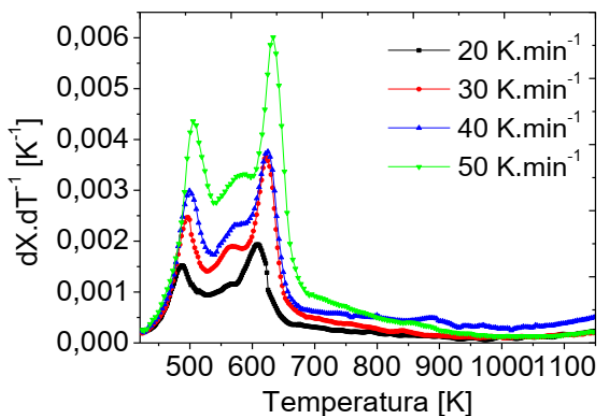


Figura 2: Curva experimental da DTG da fibra de coco para diferentes taxas de aquecimento.

A Figura 3 mostra a conversão (X) em função da temperatura, nas taxas de aquecimento de 20, 30, 40 e 50 K.min<sup>-1</sup>, para fibra de coco. O primeiro pico observado na Figura 3 evidencia a etapa de secagem (evaporação da água livre) e a remoção de componentes voláteis mais leves como o CO<sub>2</sub> na fibra de coco, ocorrendo em média na faixa de 370 a 410 K, com uma conversão média de 11 %, logo, mesmo após a secagem da biomassa *in natura* houve absorção de umidade, indicando propriedade higroscópica no material.

Segundo Raveendran et al. (1996), a região de degradação térmica de extrativos pode ser

sobreposta pela da hemicelulose, ou seja, devido a proximidade das faixas de temperatura de degradação desses componentes, é provável que ocorra uma decomposição simultânea, originando sobreposição de pontos na curva.

Sendo assim, na Figura 2, o primeiro pico visível, em média na faixa de 410 a 520 K, pode ser atribuído à degradação de extrativos e hemicelulose, com conversão média de 20 %. O pico largo observado logo a seguir, em torno de 520 a 590 K, corresponde continuidade da degradação da hemicelulose com uma conversão de 19 %. Logo, a partir da Figura 3, observou-se uma conversão média de 39 % na região correspondente a degradação de extrativos e hemicelulose.

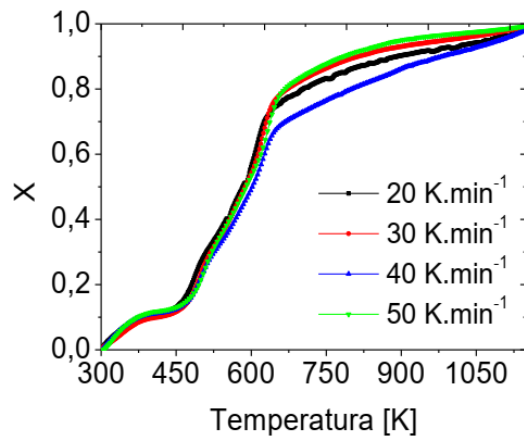


Figura 3: Conversão em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento.

O quarto pico observado na figura 18 na faixa de 590 a 750 K corresponde à degradação da celulose (faixa de degradação média de 620 a 770 K), com conversão média de 35 %, semelhante ao teor de celulose de 32,44 % obtido na análise lignocelulósica.

A lignina é decomposta lentamente em uma ampla faixa de temperatura, em torno de 373 até 1173 K, logo é comum que sua decomposição ocorra simultaneamente com os outros componentes, sendo então seus pontos de degradação sobrepostos (Riegel *et al*, 2008). Embora não se observe um pico de degradação da lignina, a taxa de conversão continuou decaindo lentamente após o quarto pico, indicando sua degradação.

As Figura 4 e 5 representam a perda de massa (TG) durante a análise termogravimétrica e a taxa de perda de massa (DTG) da fibra de coco pura (0 % de MgCl<sub>2</sub>) e com adição de 5 % de MgCl<sub>2</sub> (m.m<sup>-1</sup>), ambas



realizadas na taxa de aquecimento de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , a mesma utilizada nos experimentos de pirólise.

Observa-se o efeito da adição de 5 % ( $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ ) de cloreto de magnésio sobre o termograma da fibra de coco. É evidente o surgimento de um pico entre as temperaturas de 395 a 480 K na DTG, com uma perda de massa de 6 %. Segundo Bart e Roovers (1995) isso é devido a desidratação do  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Tal comportamento também foi evidenciado por Carvalho (2016) durante a análise termogravimétrica do sorgo sacarino impregnado com o mesmo sal.

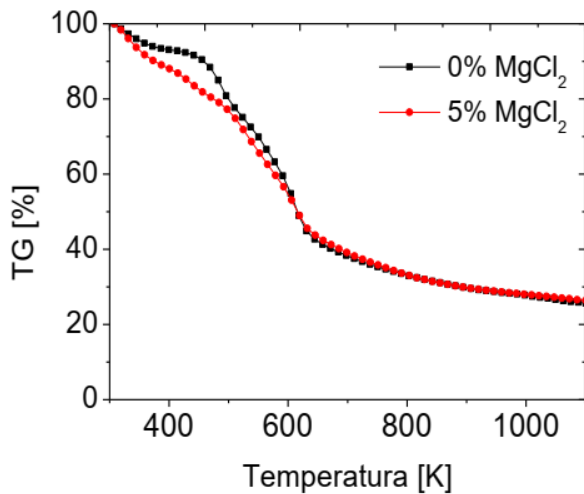


Figura 4- Efeito da adição de  $\text{MgCl}_2$  sobre a TG fibra de coco.

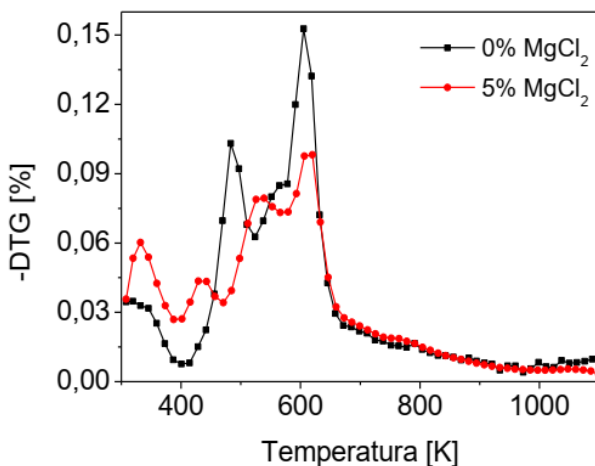


Figura 5- Efeito da adição de  $\text{MgCl}_2$  sobre a DTG fibra de coco.

O terceiro pico apresentado na DTG da fibra de coco com 5 % de  $\text{MgCl}_2$  corresponde a decomposição de extrativos e hemicelulose, ocorrendo na faixa de temperatura entre 481 a 570 K. Observa-se uma decomposição

simultânea destes componentes com a adição do sal, fazendo com que a hemicelulose fosse decompostas em temperatura inferiores em relação as da biomassa pura. Além disso, observa-se que a perda de massa para a amostra impregnada com sal foi menos acentuada em relação à da amostra pura. O pico relativo à decomposição de extrativos e hemicelulose com a adição de cloreto de magnésio apresentou uma taxa máxima de degradação de 0,08 % já para a biomassa pura, a taxa máxima foi de 0,106 % para os extrativos e 0,085 % para a hemicelulose.

Observa-se que adição do sal provocou uma redução da taxa máxima de degradação desses componentes. De acordo com Khelfa et al. (2013), o  $\text{MgCl}_2$  atua na degradação da hemicelulose em baixas temperaturas, na despolimerização e na abertura do anel, levando à formação de produtos oxigenados leves. Esse sal tende a agir reduzindo a temperatura máxima de degradação da biomassa e alterando a composição dos produtos voláteis.

O quarto pico observado na DTG, para as amostras de fibra de coco impregnadas com sal, corresponde à degradação da celulose. Nota-se que a adição do sal reduziu a taxa máxima de degradação da biomassa pura de 0,15 % para 0,10 % na amostra com adição de 5 % ( $\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$ ) de  $\text{MgCl}_2$ .

Além disso, observa-se que com a adição do sal a decomposição da celulose iniciou-se por volta de 565 K, enquanto que para a amostra pura ocorreu em 573 K, logo, a adição de  $\text{MgCl}_2$  ocasionou a redução da temperatura inicial de decomposição desse componente. Esse efeito também foi observado por Wu *et al.* (2014) durante a análise termogravimétrica da celulose pura impregnado por  $\text{MgCl}_2$ . A presença desse sal é conhecida por aumentar as reações de reticulação, no entanto, os mecanismos detalhados que levam a tais resultados ainda não foram esclarecidos.

### Rendimento dos produtos na pirólise em leito fixo

A pirólise das biomassas foi realizada com taxa de aquecimento de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  e em reator de leito fixo, a fim de avaliar os efeitos da temperatura de pirólise e concentração de

MgCl<sub>2</sub> sobre o rendimento dos produtos. Os rendimentos dos produtos líquidos, carvão, gás e voláteis obtidos estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Rendimento dos produtos da pirólise da fibra de coco em relação à temperatura e concentração de MgCl<sub>2</sub>.

Exp.	T [°C]	C <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> [%]	LY [%]	CY [%]	GY [%]
1	350	0	49,91	32,49	17,60
2	350	10	47,44	37,17	15,39
3	450	0	52,36	29,73	17,91
4	450	10	50,15	32,56	17,29
5 (C)	400	5	49,46	33,36	17,18
6 (C)	400	5	49,41	33,4	17,19

**Rendimento de Líquidos:** A Tabela 6 apresenta a análise dos efeitos da temperatura de pirólise e da concentração de MgCl<sub>2</sub> no rendimento dos produtos líquidos (bio-óleo e fase aquosa) da fibra de coco.

A partir desses dados pôde-se observar que os efeitos da temperatura e da concentração de MgCl<sub>2</sub> foram significativos ( $p < 0,05$ ) para o rendimento dos produtos líquidos, sendo os rendimentos médios observados de 49,79 % para fibra de coco. Observou-se que o aumento da temperatura de pirólise teve efeito positivo sobre a produção de líquidos, já a concentração de MgCl<sub>2</sub> apresentou um efeito negativo, o que condiz com resultados da literatura para pirólise em leito fixo (Silva, 2019).

Tabela 6: Efeito da temperatura de pirólise (T) e da concentração de MgCl<sub>2</sub> (C) nos rendimentos de condensáveis ( $R^2=0,9998$ ).

Fator	Efeito	Desvio	p
Média	49,9650	0,01768	$2,25 \cdot 10^{-4}$
Curvatura	-1,0600	0,06124	$3,67 \cdot 10^{-2}$
T	2,5800	0,03535	$8,72 \cdot 10^{-3}$
C	-2,3400	0,03535	$9,62 \cdot 10^{-3}$

Observou-se um efeito significativo da curvatura sobre o rendimento dos produtos líquidos, logo, a realização de experimentos com um planejamento experimental mais amplo, torna-se interessante para sua investigação.

Na Figura 6 estão expostos o contorno e a superfícies de resposta que demonstram o rendimento de líquidos da pirólise da fibra de coco em função da temperatura de pirólise e concentração de MgCl<sub>2</sub>.

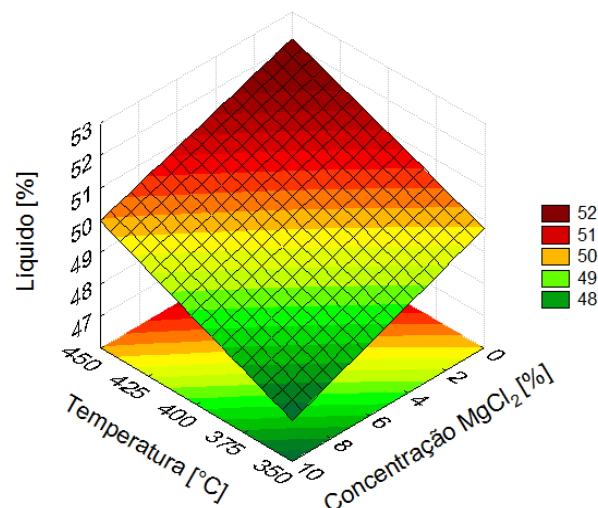


Figura 6: Superfície de resposta para produção de líquidos na pirólise da FC.

Através da análise dos efeitos e superfícies de resposta observa-se que temperaturas maiores favoreceram a devolatilização dos componentes da fibra de coco, devido a maior oferta de energia para rompimento das ligações orgânicas fortes, aumentando o rendimento dos produtos líquidos (BENSIDHOM et.al, 2018).

Já a concentração de MgCl<sub>2</sub> apresentou um efeito negativo no rendimento dos produtos líquidos. De acordo com Liu *et al.* (2015) a presença de MgCl<sub>2</sub> tende a afetar significativamente os mecanismos de reação da celulose. Sendo que, a pirólise da celulose pura ocorre majoritariamente por despolimerização, liberando açúcares, já com a adição de cloreto de magnésio ocorre predominantemente por reações de reticulação devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio.

**Rendimento de biocarvão:** A partir dos dados dispostos na Tabela 7, constata-se que os efeitos da temperatura e da concentração de MgCl<sub>2</sub> foram significativos ( $p < 0,05$ ) para o rendimento do biocarvão da fibra de coco. Sendo os rendimentos médios dos biocarvões produzidos de 33,12 %.

Tabela 7: Avaliação dos efeitos da temperatura de pirólise (T) e da concentração de MgCl<sub>2</sub> (C) nos rendimentos dos biocarvões. ( $R^2= 0,9999$ )

Fator	Efeito	Desvio	p
Média	32,9875	0,0141	$2,73 \cdot 10^{-4}$
Curvatura	0,7850	0,0490	$4,00 \cdot 10^{-2}$
T	-3,6850	0,0283	$4,89 \cdot 10^{-3}$
C	3,7550	0,0283	$4,79 \cdot 10^{-3}$
C e T	-0,9250	0,0283	$1,95 \cdot 10^{-2}$

O efeito negativo da temperatura demonstra que o rendimento do biocarvão foi favorecido por menores temperaturas. Já o efeito positivo para a concentração de  $MgCl_2$ , indica que a presença de cloreto de magnésio favoreceu sua formação.

O contorno e a superfície de resposta que demonstram a tendência do rendimento do biocarvão em função da temperatura de pirólise e da concentração de  $MgCl_2$  para a fibra de coco estão expostos na Figura 7. O efeito da curvatura obtido foi significativo, sendo assim, o estudo desse efeito por meio de um planejamento experimental mais amplo torna-se necessário para mais conclusões a respeito.

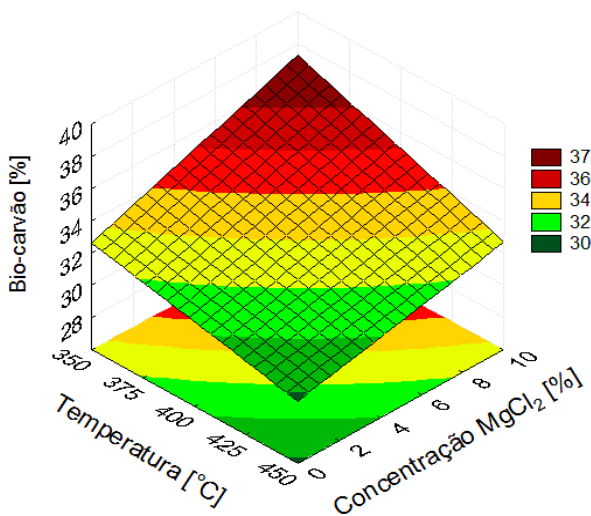


Figura 7: Superfície de resposta para produção de bio-carvão na pirólise da FC.

Os efeitos negativos da temperatura nos rendimentos de biocarvão demonstram que sua produção foi favorecida por menores temperaturas. Segundo Basu (2010), baixas temperaturas contribuem para formação de biocarvão, pois favorecem a desidratação e a carbonização da celulose.

Os efeitos positivos para a concentração de  $MgCl_2$  observados, indicam que a presença de cloreto de magnésio favoreceu a formação de biocarvão, como também observado na pirólise de malte realizada por Silva (2019). Isso pode ser devido à quebra das ligações glicosídicas da celulose que consequentemente levam à quebra de seu anel, provocadas pelas interações dos íons  $Mg^{2+}$  com o oxigênio presente nas moléculas de celulose. (Yu *et al.*, 2013).

Segundo Sugimoto *et al.* (2007), o aumento do rendimento de biocarvão na

presença de  $MgCl_2$  ocorre principalmente devido à desidratação do sal que compete com as reações de despolimerização. Assim, o aumento no rendimento de biocarvão é devido a alterações nas vias de reação.

Outros pesquisadores também observaram que metais alcalinos e metais alcalino-terrosos podem imobilizar moléculas contendo carbono por meio do efeito de adsorção (Zamboni *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013). Portanto, supõe-se que alguns compostos devem ser formados, recobrando a superfície do biocarvão, impedindo a liberação de pequenos compostos orgânicos, ou esses metais alcalinos poderiam gerar complexos com grupos hidroxila, formados durante a produção de biocarvão, suprimindo a devolatilização de compostos orgânicos (Rendleman Jr., 1967).

**Rendimento de biogás:** Observando os valores apresentados na Tabela 8, pode-se notar que os efeitos da temperatura e da concentração de  $MgCl_2$  foram significativos ( $p < 0,05$ ), para o rendimento do bio-gás da fibra de coco, com rendimento médio de 17,09 %.

A partir da Tabela 8 nota-se o efeito positivo da temperatura de pirólise, logo, há tendência de aumento da produção de bio-gás com o aumento da temperatura de pirólise. Porém a adição do cloreto de magnésio apresentou efeito negativo, sendo assim, o aumento da concentração do sal reduziu o rendimento de bio-gás.

Tabela 8: Avaliação dos efeitos da temperatura (T) e da concentração de  $MgCl_2$  (C) no rendimento do gás da FC. ( $R^2 = 0,9999$ )

Fator	Efeito	Desvio	p
Média	17,0475	0,0354	$1,32 \cdot 10^{-4}$
Curvatura	0,2750	0,0122	$2,83 \cdot 10^{-2}$
T	1,1050	0,0071	$4,07 \cdot 10^{-3}$
C	-1,4150	0,0071	$3,18 \cdot 10^{-3}$
C e T	0,7950	0,0071	$5,66 \cdot 10^{-3}$

Na Figura 8 são apresentados o contorno e a superfícies de resposta que demonstram o rendimento de bio-gás em função da temperatura de pirólise e concentração de  $MgCl_2$  para a fibra de coco.

A produção de bio-gás foi favorecida pelo aumento da temperatura de pirólise. Isso é devido a altas temperaturas favorecerem reações de gaseificação da biomassa (Bórel,



2018). Porém a adição de  $MgCl_2$  reduziu o rendimento de bio-gás. Tal efeito também foi observado na pirólise de malte com adição do mesmo sal realizada por Silva (2019). Segundo Carvalho (2016), isso é indício da seletividade do  $MgCl_2$  durante as reações pirolíticas. Devido à interação significativa entre a temperatura e a concentração do sal sobre o rendimento de bio-gás, observa-se uma curvatura acentuada no contorno e superfícies de resposta, pois o valor do efeito dessa interação é mais próximo dos valores dos efeitos lineares das variáveis.

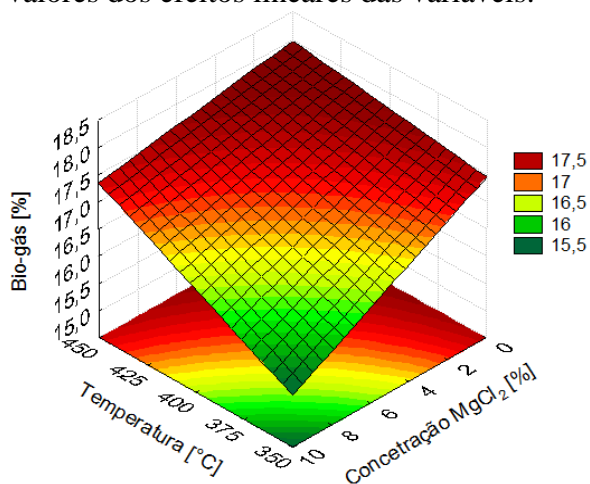


Figura 8 - Contorno (a) e superfícies de resposta (b) para produção de bio-gás na pirólise da FC.

### Caracterização da fase líquida aquosa

O espectro de FTIR da fase aquosa dos produtos líquidos gerados nos experimentos de pirólise da fibra de coco estão representados na Figura 9.

Nota-se em todas as amostras biomassa a formação predominante de três picos correspondentes à banda de alongamento O-H, ligação aromática C=C e C-H aromáticas. Os picos largos observados nos espectros entre 3000 a 3650  $cm^{-1}$  são característicos do alongamento O-H, presentes em álcoois e fenóis ou na água oriunda da umidade do material e da solução aquosa utilizada para neutralização das amostras (Bavariani *et al.*, 2019). Na região entre 1570 a 1700  $cm^{-1}$  estão presentes para todas as amostras picos referentes às vibrações C=C em anéis aromáticos. Logo, espera-se a presença de compostos aromáticos na fase aquosa da biomassa (Coates, 2006).

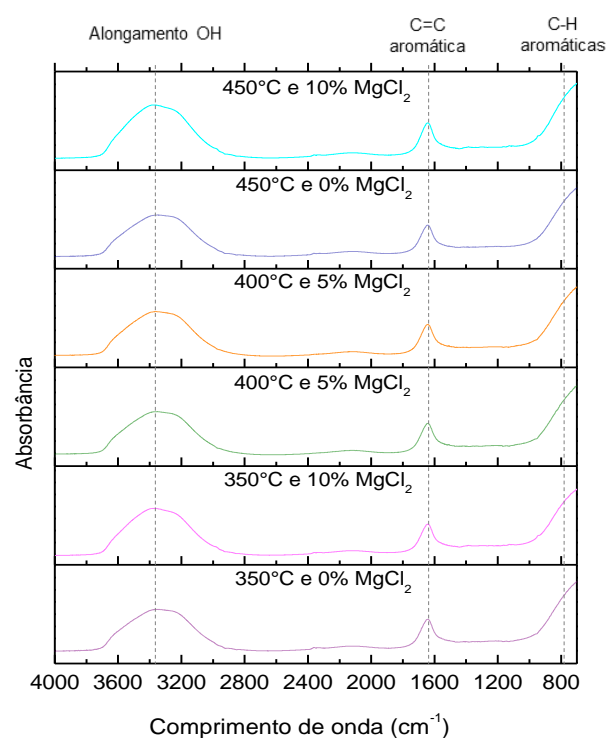


Figura 9: Espectro FTIR da fase aquosa dos produtos líquidos da fibra de coco.

### Caracterização do biochar

**Análise FT-IR:** A análise dos espectros de FTIR dos bio-carvões oriundos da pirólise da fibra de coco estão representados na Figura 10.

É possível identificar picos discretos presente em 3000 a 3600  $cm^{-1}$  são característicos da vibração de alongamentos das ligações O-H, presentes na água oriunda da umidade do material, álcoois e fenóis (Bavariani *et al.*, 2019). Pode-se notar uma redução de intensidade dos picos com o aumento da temperatura de pirólise para ambas as biomassa. De acordo com Bavariani *et al.* (2019), essa redução é atribuída à aceleração da reação de desidratação da biomassa hidroxila e sugere que os grupos OH orgânicos são muito instáveis em temperaturas elevadas. Além disso, para os carvões oriundos da pirólise da biomassa impregnada com  $MgCl_2$ , nota-se que a redução dos picos foi menos intensa, isso pode ser devido a retenção de moléculas de água presente no aditivo pelos bio-carvões, por se tratar de um sal hidratado.

Os picos presentes em torno da região 2970  $cm^{-1}$  nos espectros dos bio-carvões da fibra de coco correspondem aos grupos  $CH_n$  alifáticos, característicos de compostos como alcanos e alcenos. O aumento da temperatura

tende a reduzir os grupos alifáticos no biocarvão, possivelmente devido à quebra das ligações fracas entre o carbono e hidrogênio (Chen *et al.*, 2012 e Bavariani *et al.*, 2019).

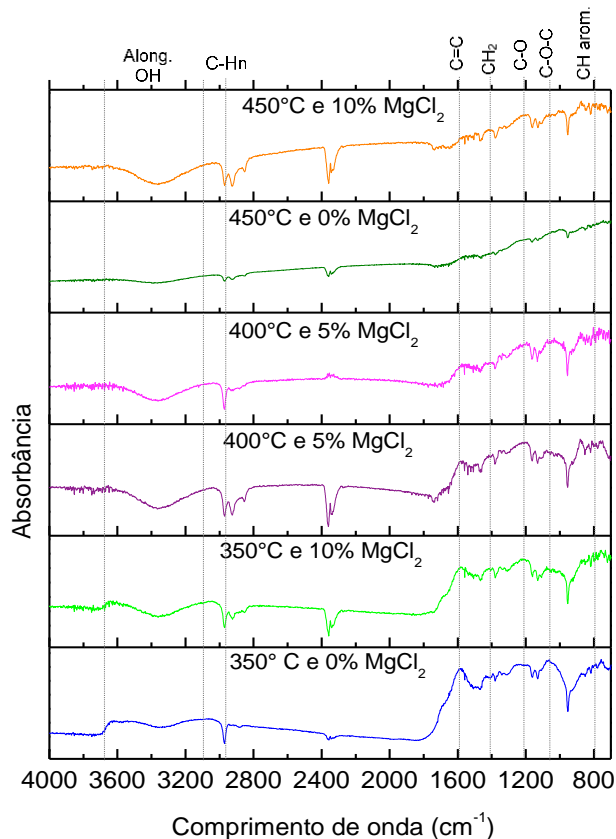


Figura 10: Espectro FTIR dos biocarvões pirolíticos da fibra de coco.

Os picos a cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$  presentes nos espectros da fibra de coco são referentes à vibração das ligações  $\text{C}=\text{C}$  dos anéis aromáticos (Coates, 2006). É possível observar a redução de intensidade dos picos nessa região com o aumento da temperatura de pirólise, pois, possivelmente promoveu uma maior devolatilização de compostos aromáticos.

**Análise Elementar:** A Tabela 9 apresenta os valores calculados para análise elementar e imediata do biocarvão. O biocarvão apresentou maior teor de carbono ( $\text{C}=48,3\%$  a  $67,6\%$ ) em relação aos teores de oxigênio ( $\text{O}=14\%$  a  $36\%$ ), hidrogênio ( $\text{H}=3\%$  a  $5,34\%$ ) e nitrogênio ( $\text{N}=14,7 - 10,3\%$ ). Estes valores são coerentes com encontrados em outros trabalhos para biocarvão.

Os teores de voláteis calculados no biocarvão de fibra de coco representam 28 a 70% b.s., variação que pode ter sido devido a concentração de sal e temperatura de pirólise.

Os teores de carbono fixo variaram de 20 a 58% b.s.

Tabela 9: Resultados dos valores encontrados para análise elementar e imediata do biocarvão.

Exp.	ANÁLISE IMEDIATA			ANÁLISE ELEMENTAR				HHV [MJ/kg]
	TC (%)	TV (%)	FC (%)	% C	% H	% O	% N	
1	9,36	70,08	20,56	48,27	5,34	36,09	10,29	18,17
2	12,56	43,56	43,89	59,85	3,95	22,59	13,60	22,32
3	13,65	27,70	58,65	67,58	3,15	14,54	14,73	25,09
4	18,11	26,72	55,18	63,67	2,98	13,96	19,39	23,67
5	14,66	50,99	34,35	53,60	4,26	26,33	15,82	20,06
6	12,98	52,77	34,25	54,29	4,39	27,26	14,06	20,32

Observa-se na Tabela 9 que os carvões com maior poder calorífico foram aqueles que apresentaram maior %FC, obtidos em altas temperaturas e na ausência de catalisador.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas as características físicas e químicas da fibra de coco, suas cinéticas de degradação térmica, bem como, realizados os experimentos de pirólise nos quais se avaliou o efeito da temperatura de pirólise e da presença de cloreto de magnésio nos rendimentos e composição química dos produtos.

A análise elementar mostrou maiores teores de oxigênio (43,97%) e de carbono (45,35%), valores coerentes com a análise imediata que indicou alto teor de umidade na fibra de coco (86,18%) como já observado por outros autores. O alto teor de voláteis (85%) para fibra além de baixo teor de cinzas obtido (3,75%) indica potencial para favorecer a produção de produtos condensáveis (líquidos) e não condensáveis (bio-gás).

Através da análise termogravimétrica foi possível investigar e prever o comportamento de devolatilização da biomassa durante o processo de pirólise. As curvas de derivada de perda de massa e conversão indicaram as faixas de temperatura de degradação dos componentes lignocelulósicos, faixa de 590 a 750 K corresponde à degradação da celulose e da lignina de 373 até 1173 K.

Quanto aos experimentos de pirólise realizados pôde-se observar o aumento da temperatura promoveu aumento do rendimento líquido e gasoso, desfavorecendo a formação de biocarvão. Por sua vez, o aumento da

concentração de  $MgCl_2$  favoreceu o produto sólido.

A composição química das fases aquosas e dos biocarvões produzidos foram analisadas através de espectros de FTIR. Notou-se a predominante a presença bandas O-H, ligação aromática C=C e C-H aromáticas na fase aquosa por produtos líquidos. Já as principais bandas observadas nos biocarvões são características de banda O-H,  $CH_n$  alifático, ligação C=C, flexão angular de  $CH_2$ , alongamento C-O, C-O-C e ligações CH.

### NOMENCLATURA

Símbolo		Unidade
$\rho_{bulk}$	Densidade bulk	g/mL
$\rho_p$	Densidade aparente	g/mL
$\rho_{real}$	Densidade real	g/mL
TU	Teor de umidade	%
$m_i$	Massa inicial	g
$m_f$	Massa final	g
TV	Teor de voláteis	%
TC	Teor de cinzas	%
CF	Teor de carbono ou carbono fixo	%
HHV	Poder calorífico	MJ/kg
LY	Rendimento líquido	%
CY	Rendimento de carvão	%
GY	Rendimento de gás	%

### REFERÊNCIAS

AGRIZZI, T. (2018) Produção de bio-óleo a partir da pirólise de casca de coco em leito fixo. Mestrado em Energia – UFES/CEUNES. p. 95, (dissertação de mestrado).

BAHNG, M-K *et al.* (2009), Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 651, n. 2, p. 117-138.

BART, J. C. J.; ROOVERS, W. (1995), Magnesium chloride- ethanol adducts. *Journal of Materials Science*, v. 30, n. 11, p. 2820 – 2820.

BASU, P. (2010), Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Academic Press. Elsevier.p.530.

BAVARIANI, M. Z.; RONAGHI, A.; GHASEMI, R. (2019), Influence of pyrolysis temperatures on FTIR analysis, nutrient bioavailability, and agricultural use of poultry manure biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, p.1–10.

BENSIDHOM, G. *et al.* (2018) Pyrolysis of Date palm waste in a fixed-bed reactor: characterization of pyrolytic products. *Bioresource Technology*, Vol. 247, p. 363-368.

BÓREL, L. D. M. S. (2018), Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro paravalorização de resíduos agroindustriais. PPGEQ/FEQUI/UFU, Uberlândia - MG, p. 174. (tese doutorado)

CARVALHO, W. S. (2016), Pirólise do bagaço de sorgo sacarino: influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores. PPGEQ/FEQUI/UFU, Uberlândia - MG, p. 200.(tese doutorado).

CHEN, Y. Q.; YANG, H. P.; WANG, X. H.; ZHANG, S. H. e CHEN, H. P. (2012), Chen. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresources Technology*, Vol. 107, p. 411–18.

COATES, J.(2006), Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.

CORTEZ, L. A. B.; *et al.* (2009), Processamento de casca e fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor. *BioEng. Campinas*. Vol. 3, p. 21-30.

CUNHA, I. F; CARVALHO, W. S. e ATAÍDE, C. H. (2015), Efeitos da adição de cloretos de zinco e magnésio nos produtos da pirólise analítica de sorgo sacriano. *Anais do XI COBEQ-IC*, Campinas – SP.

DINIZ, J. (2005), Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. UFSM - Santa Maria, (tese de doutorado).

FERREIRA, A. F. B. *et al.* (2020) Caracterização energética da fibra da

- casca do coco com posterior produção de briquete. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza-CE.
- FIGUEIREDO, A. L. (2011) Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo. PPGCEP-CCET, UFRN, Natal-RN (dissertação de mestrado).
- GARCÍA, R; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L.(2014), Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. *Fuel*. Vol 117, .p. 1130-1138.
- JENKINS, B.M. (1990), Fuel properties for biomass materials. International symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels, New Delhi.
- KHELFA, A.; BENSAKHRIA, A.; WEBER, J. V. (2013) Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms, 106 additivity and metallic salt effects. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol.101, p. 111–121.
- LIU, D. *et al.* (2015), Effect of MgCl<sub>2</sub> loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325°C. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol 35, p. 2381-2388.
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. (2010), Procedimento para análise lignocelulósica. *Embrapa Agroindústria Tropical. Documentos*, Vol. 236. p. 54 p.
- NUCHHEN, D. R. (2016), Prediction of carbon, hydrogen, and oxygen compositions of raw and torrefied biomass using proximate analysis. *Fuel*. Vol 180, p. 348-356.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. (2005), A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*. Vol 84, Issue 5, p 487-494.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C.(1996), Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, v. 75, n. 8, p. 987-998.
- RENDEIRO, G. *et al.* (2008) Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia. 1 ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia.
- RENDLEMAN Jr, J. A. (1967), Complexes of alkali metals and alkaline-earth metals
- RIEGEL, I. *et al.* (2008), Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Árvore*, Vol. 32, p. 533-543.
- SANTANA Jr, J. A. (2013), decomposição da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>. PPGEQ/UFU, Uberlândia- MG, p.169. (dissertação de mestrado).
- SILVA, L. D. (2019), Avaliação da pirólise do resíduo da indústria cervejeira. PPGMQ-MG, Uberaba-MG, p. 96. (dissertação de mestrado)
- SUGIMOTO, K.; DINNEBIER, R.E.; HANSON, J.C. (2007), Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data (MgCl<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O;n=1, 2, 4). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci*, Vol. 63, p. 235–242
- WU, H.; YU, Y. e LIU, D. (2014), Formation and Characteristics of Reaction Intermediates from the Fast Pyrolysis of NaCl- and MgCl<sub>2</sub> Loaded Celluloses. *Energy Fuels*, Vol. 28, p. 245-253.
- XAVIER, T. P.(2016) Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico. PPGEQ/FEQUI/UFU, Uberlândia- MG, p.160, 2016.(tese doutorado).
- YU, Y.; LIU, D. e WU, H. (2013), Formation and Characteristics of Reaction Intermediates from the Fast Pyrolysis of NaCl- and MgCl<sub>2</sub>-Loaded Celluloses. *Energy & Fuels*. 28.p. 245-253.
- ZAMBONI, I.; COURSON, C. e KIENNEMANN (2011), A. Synthesis of Fe/CaO active sorbent for CO<sub>2</sub> absorption and tars removal in biomass gasification. *Catal. Today*, Vol.176, p. 197-201.