

Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Engenharia de Energia

Cálculo Numérico da Composição dos Gases Emitidos na Pirólise do Caroço do Açaí

Autora: Carolina Rego de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Fábio Alfaia da Cunha

Brasília, DF
2024



Carolina Rego de Oliveira

Cálculo Numérico da Composição dos Gases Emitidos na Pirólise do Caroço do Açaí

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Universidade de Brasília - UnB

Faculdade UnB Gama - FGA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Alfaia da Cunha

Brasília, DF

2024

Carolina Rego de Oliveira

Cálculo Numérico da Composição dos Gases Emitidos na Pirólise do Caroço do Açaí/ Carolina Rego de Oliveira. – Brasília, DF, 2024-

58 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Alfaia da Cunha

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA , 2024.

1. Composição dos gases. 2. Pirólise. I. Prof. Dr. Fábio Alfaia da Cunha. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Gama. IV. Cálculo Numérico da Composição dos Gases Emitidos na Pirólise do Caroço do Açaí

CDU 02:141:005.6

Carolina Rego de Oliveira

Cálculo Numérico da Composição dos Gases Emitidos na Pirólise do Carvão do Açai

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 15 de julho de 2024:

Prof. Dr. Fábio Alfaia da Cunha
Orientador

**Prof. Dr. Augusto César de Mendonça
Brasil**
Convidado 1

**Profa. Dra. Juliana Petrocchi
Rodrigues**
Convidado 2

Brasília, DF
2024

Resumo

Com a crescente demanda global por fontes de energia alternativas e sustentáveis, o resíduo do açaí, notadamente o caroço do fruto, surge como uma promissora fonte de biomassa na região amazônica do Brasil, especialmente no estado do Pará. Este trabalho investiga a pirólise do caroço de açaí, visando calcular a composição dos gases emitidos durante o processo, utilizando tanto o modelo de taxa única quanto o modelo de superposição. A importância deste estudo reside na possibilidade de simular numericamente a pirólise do caroço de açaí, contribuindo para a análise da viabilidade do uso dessa biomassa para a geração de energia. Os resultados indicaram que a composição dos gases varia significativamente com a temperatura e a metodologia utilizada. Observou-se que a celulose, a hemicelulose e a lignina possuem comportamentos distintos durante a pirólise, afetando a produção dos gases. Além disso, a análise comparativa entre os modelos de taxa única e superposição mostrou que ambos os métodos apresentaram tendências semelhantes, com a produção de CO_2 , H_2O e hidrocarbonetos leves aumentando com a elevação da temperatura, enquanto a produção de CO e compostos oxigenados pesados diminuíram. A produção de H_2 permaneceu praticamente estável ao longo da faixa de temperatura analisada. Comparações com estudos anteriores mostraram tanto semelhanças quanto discrepâncias, realçando a necessidade de parâmetros específicos para cada tipo de biomassa.

Palavras-chaves: Pirólise. Caroço de açaí. Caracterização numérica. Gases voláteis.

Abstract

With the increasing global demand for alternative and sustainable energy sources, açai residue, notably the fruit seed, emerges as a promising biomass source in the Amazon region of Brazil, especially in the state of Pará. This study investigates the pyrolysis of açai seed to calculate the composition of gases emitted during the process, using both the single-rate and superposition models. The significance of this study lies in numerically simulating the pyrolysis of açai seed, contributing to the feasibility analysis of using this biomass for energy generation. Results indicated that gas composition varies significantly with temperature and methodology used. It was observed that cellulose, hemicellulose, and lignin exhibit distinct behaviors during pyrolysis, influencing gas production. Additionally, comparative analysis between the single-rate and superposition models showed similar trends, with the production of CO_2 , H_2O , and light hydrocarbons increasing with temperature, while CO and heavy hydrocarbons decreased. H_2 production remained nearly stable across the temperature range analyzed. Comparisons with previous studies revealed both similarities and discrepancies, emphasizing the need for specific parameters for each biomass type.

Key-words: Pyrolysis. Açai seed. Numerical characterization. Volatile gases.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Açaí (cultivo) e valor da produção (Mil Reais).	19
Figura 2 – Descarte de caroço de açaí em Belém - PA.	20
Figura 3 – Anatomia do fruto do açaizeiro.	24
Figura 4 – Sequência das reações de combustão.	25
Figura 5 – Micrografias de biocarvões obtidos a 350 °C (a), 400 °C (b) e 450 °C (c).	27
Figura 6 – Sequência de eventos na pirólise.	28
Figura 7 – Comportamento dos leitos fixo, de fluidização mínima e fluidizado.	29
Figura 8 – Modelo de Taxa Única.	30
Figura 9 – Modelo de Superposição.	31
Figura 10 – Variação de Ω_1 e Ω_2 com o aumento da temperatura	46
Figura 11 – Composição dos Gases X Temperatura - Taxa Única	46
Figura 12 – Composição dos Gases X Temperatura - Celulose	47
Figura 13 – Composição dos Gases X Temperatura - Hemicelulose	48
Figura 14 – Composição dos Gases X Temperatura - Lignina	48
Figura 15 – Composição dos Gases X Temperatura - Superposição	49
Figura 16 – Comparação dos resultados obtidos para Taxa Única e Superposição	51

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição percentual dos gases da pirólise.	32
Tabela 2 – Análises imediatas (em %).	37
Tabela 3 – Análises elementares (em %).	38
Tabela 4 – Composição para diferentes combustíveis (em %).	50
Tabela 5 – Composição para diferentes metodologias (em %).	50

Lista de abreviaturas e siglas

CFD	Dinâmica dos Fluidos Computacional
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
UnB	Universidade de Brasília

Lista de símbolos

H	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
M	Massa molar (kg/mol)
T	Temperatura (K)
Y	Fração mássica baseada na biomassa seca
i	Átomos de carbono em hidrocarbonetos leves
j	Átomos de hidrogênio em hidrocarbonetos leves
n	Átomos de carbono em hidrocarbonetos pesados
m	Átomos de hidrogênio em hidrocarbonetos pesados
k	Átomos de oxigênio em hidrocarbonetos pesados
Ω	Razão de massa de duas espécies gasosas nos gases voláteis
γ	Fração de massa do gás volátil

Sumário

	Introdução	19
1	OBJETIVOS	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Biomassa	23
2.2	Açaí e a composição de seu caroço	24
2.3	Combustão da biomassa sólida	25
2.4	Propriedades físicas da biomassa	26
2.5	Pirólise da biomassa	27
2.6	Leito fixo e leito fluidizado	29
2.7	Modelos de pirólise	30
2.7.1	Modelo de taxa única	30
2.7.2	Modelo de superposição	31
2.8	Métodos numéricos para o cálculo da composição de gases da pirólise	32
2.9	Comportamento da composição dos gases na pirólise	34
3	BASE TEÓRICA	37
3.1	Caracterização energética da biomassa vegetal	37
3.1.1	Análise imediata	37
3.1.2	Análise elementar	38
3.1.3	Poder calorífico	38
3.1.4	Entalpia de pirólise	39
3.2	Propriedades do biocarvão do caroço de açaí	40
4	METODOLOGIA	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	55

Introdução

A crescente demanda por energia, aliada à preocupação com a sustentabilidade ambiental, tem impulsionado o interesse global por fontes de energia alternativas e sustentáveis. Nesse contexto, a biomassa desempenha um papel significativo como fonte de energia renovável em ascensão em todo o mundo. Com participação de 31,2% na matriz energética brasileira (EPE, 2023), a biomassa destaca-se por sua diversidade, oferecendo uma gama de opções para seu aproveitamento energético.

Segundo Reis, Fadigas e Carvalho (2019), a biomassa abrange toda a matéria de origem vegetal presente na natureza, incluindo aquela gerada pelo homem e/ou animais. Nesse contexto, o resíduo do açaí, notadamente o caroço do fruto, emerge como uma opção promissora de fonte de biomassa, especialmente na região amazônica do Brasil, como visto na Figura 1. Em 2022 foram produzidas aproximadamente 1,7 milhão de toneladas de açaí, sendo o estado do Pará responsável por quase 94% desse volume (IBGE, 2022).

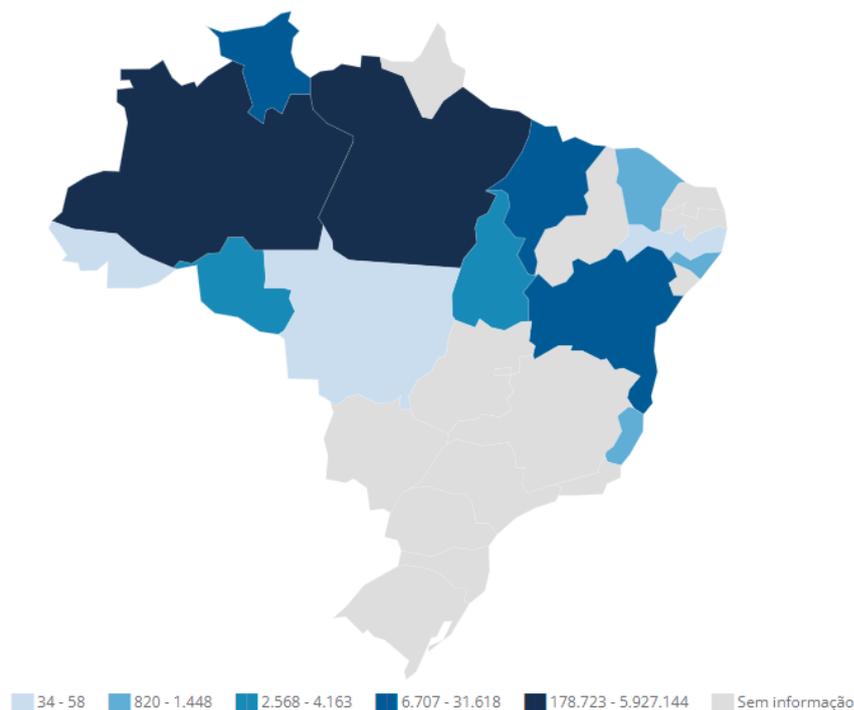


Figura 1 – Açaí (cultivo) e valor da produção (Mil Reais).

Fonte: IBGE (2022).

Embora o consumo do açaí em sua forma de polpa desempenhe um papel vital na cultura local e na segurança alimentar de comunidades tradicionais, seu caroço frequentemente é subutilizado ou descartado em aterros sanitários sem receber qualquer tratamento prévio, contribuindo para impactos ambientais na região de Belém-PA, como visto na Fi-

gura 2 (LUCZYNSKI, 2008). No entanto, tratado adequadamente, esse resíduo pode ser integrado à cadeia produtiva da região como um combustível renovável em sistemas de geração de energia e vapor (SANTOS, 2023).



Figura 2 – Descarte de caroço de açaí em Belém - PA.

A pirólise é uma reação termoquímica que transforma a biomassa na ausência de materiais oxidantes, promovendo a produção de biocombustíveis. Este processo envolve uma série de reações químicas e transferência de calor e massa, resultando em uma complexa mistura de produtos. De modo geral, altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de produtos gasosos. A eficiência e a composição dos biocombustíveis obtidos através da pirólise dependem diretamente das condições reacionais empregadas (BRASIL et al., 2020).

O estudo da pirólise do caroço de açaí e seus respectivos subprodutos possibilita a realização de simulações numéricas e de Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) mais condizentes com a realidade, além de ser primordial para possibilitar estudos relacionados a viabilidade de aproveitamento desse recurso para a geração de energia via pirólise e mitigação de impactos ambientais associados às emissões gasosas durante o processo.

Alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (2023), este trabalho busca contribuir para soluções sustentáveis para produção de energia limpa e acessível (ODS 7). Ao calcular numericamente a composição dos gases resultantes da pirólise do caroço de açaí, o estudo visa não apenas entender os processos termoquímicos envolvidos, mas também contribuir para a discussão sobre fontes de energia renováveis e acessíveis. Este trabalho, portanto, aspira integrar esforços na busca por alternativas energeticamente eficientes e ecologicamente responsáveis.

1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é realizar o cálculo numérico da composição dos gases emitidos a partir da pirólise do caroço do açaí, utilizando especificamente as propriedades do caroço e seu biocarvão. Para atingir esse objetivo amplo, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- Realizar o cálculo das razões de massa das espécies gasosas nos voláteis (Ω_1 e Ω_2);
- Realizar o cálculo dos gases voláteis utilizando o modelo de taxa única;
- Determinar a proporção de celulose, hemicelulose e lignina no caroço de açaí;
- Realizar o cálculo dos gases voláteis utilizando o modelo superposição;
- Analisar a influência da variação de temperatura na composição dos gases;
- Desenvolver estratégias para superar as limitações da aplicação dos métodos;
- Comparar resultados obtidos com os resultados matemáticos e experimentais de outros autores.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassa

Segundo [Jorgensen e Fath \(2008\)](#), a biomassa é toda matéria oriunda de organismos vivos, incluindo plantas, animais e microrganismos ou, de uma perspectiva bioquímica, celulose, lignina, açúcares, gorduras e proteínas. Ela inclui os tecidos acima e abaixo do solo de plantas: folhas, galhos, troncos, bem como raízes de árvores e rizomas de gramíneas, além de possuir aspectos interessantes e importantes para sua utilização: sustentabilidade, disponibilidade e acessibilidade.

Existem diversas rotas tecnológicas para a conversão energética da biomassa, como a combustão em leito fixo, leitos fluidizados, combustão e co-combustão de carvão e biomassa, recuperação de resíduos sólidos urbanos, diversos tipos de sistemas para gaseificação e pirólise, além dos biocombustíveis e novas tecnologias, como a hidrólise. Esse avanço tecnológico torna cada vez mais viável a produção de energia em áreas isoladas utilizando os recursos disponíveis de cada região ([GOLDEMBERG, 2009](#)).

Além da produção em pequena escala, o uso da biomassa em larga escala é uma possibilidade para o futuro, mas é importante gerenciar as demandas competitivas de produção de alimentos e preservação ambiental. Apesar de muitas tecnologias de conversão de biomassa para formas utilizáveis comercialmente ainda não estarem disponíveis em países do sul socioeconômico, as projeções para o futuro indicam que a importância da biomassa aumentará muito, chegando a representar no fim do século 21 de 10 a 20% de toda a energia usada pela humanidade ([GOLDEMBERG, 2009](#)).

O aproveitamento energético da biomassa, como toda forma de conversão de energia, possui alguns empecilhos, sendo eles: a falta de equipamentos eficientes no mercado; incertezas relacionadas aos custos ligados às tecnologias de conversão; e a competição da biomassa com um mercado dominado por combustíveis fósseis ([COSTA; ALTOÉ, 2022](#)).

Visando maior aproveitamento e entendimento da tecnologia de conversão, é importante realizar a análise físico-química da biomassa. A partir dela é possível determinar suas características termoquímicas, como composição elementar, densidade, granulometria, teor de cinzas, grau de umidade e poder calorífico. Para isso, são utilizados métodos analíticos específicos, como a análise imediata, que fornece informações sobre a quantidade, em massa, de umidade, carbono fixo, voláteis e cinzas presentes na biomassa ([MARAFON et al., 2016](#)).

2.2 Açaí e a composição de seu caroço

O açaí (*Euterpe oleracea*) é um fruto nativo da região amazônica brasileira que desempenha um importante papel na segurança alimentar e nutricional de comunidades tradicionais locais (NOBRE, 2022). O fruto possui variedades que se diferenciam por coloração, tamanho e peso, pode ser cultivado tanto em solos ricos quanto pobres em matéria orgânica e é consumido em forma de polpa (CORDEIRO et al., 2019). A Figura 3 mostra a anatomia do açaí a partir de um corte transversal, onde: (1) embrião, (2) endocarpo, (3) cicatriz, (4) polpa, (5) pericarpo e tegumento e (6) mesocarpo.

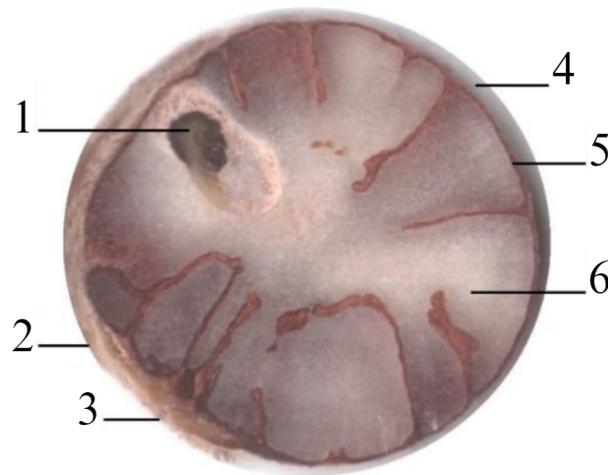


Figura 3 – Anatomia do fruto do açaizeiro.

Fonte: Adaptado de Cordeiro et al. (2019).

O fruto *in natura* é majoritariamente composto por caroço além da polpa e base seca e, mesmo após a remoção da polpa, ainda apresenta elevados teores de celulose e hemicelulose (CORDEIRO et al., 2019). A análise imediata realizada por Castro (2019) verificou teor de umidade de 12,45% e, visando a utilização energética dessa fonte de biomassa, o caroço do açaí deve passar por alguns processos que garantam melhor eficiência em sua conversão. O primeiro e mais simples desses processos é a secagem, que pode ser feita ao ar livre ou via aquecimento para que, posteriormente, sejam aplicados outros métodos de conversão, como a pirólise (CASTRO, 2019).

A utilização do caroço de açaí como biomassa para a geração de energia é uma alternativa sustentável que não apenas reduz o desperdício, mas também contribui para a matriz energética, especialmente em áreas que não possuem acesso à eletricidade de outras fontes. Portanto, explorar o potencial do caroço de açaí como biomassa pode não ser apenas ambientalmente relevante, mas também economicamente viável e socialmente benéfico para a região amazônica.

2.3 Combustão da biomassa sólida

Normalmente a utilização da biomassa como combustível sólido não pode ser feita da forma que essa matéria se encontra disponível. Por sua característica higroscópica, por exemplo, torna necessária a realização de tratamentos para seu uso mais eficiente. [Rendeiro e Nogueira \(2008\)](#) dizem que os tratamentos mais usuais, classificados como termo-mecânicos, são a secagem, torrefação, briquetes, péletes e trituração. No geral, o processo de combustão de sólidos pode ser dividido em 4 fases, mostradas na Figura 4.

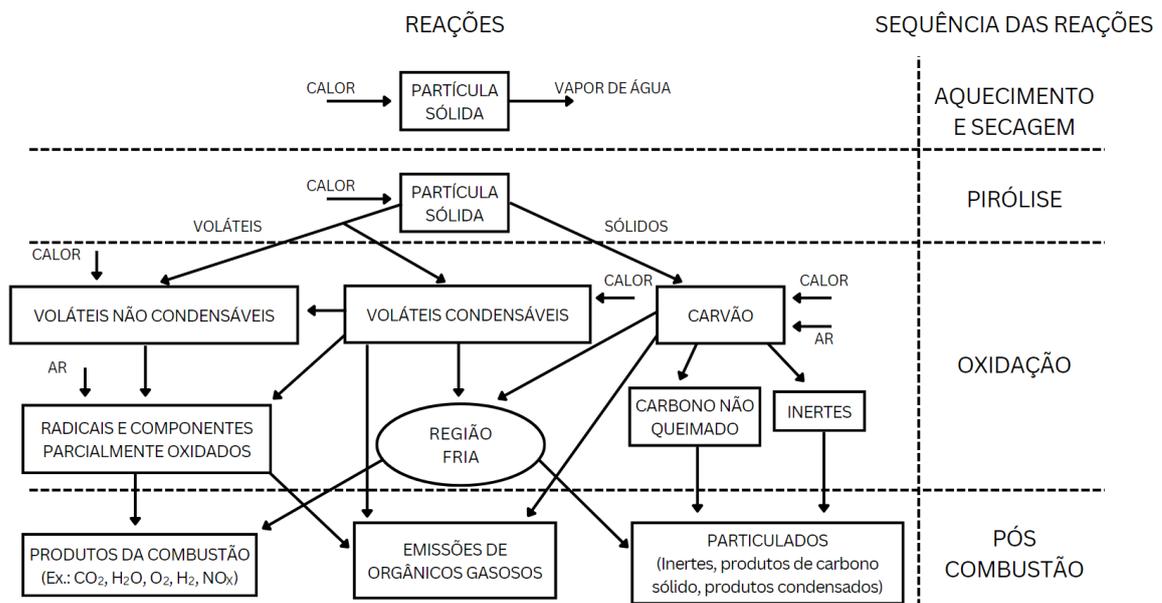


Figura 4 – Sequência das reações de combustão.

Fonte: Adaptado de [Rendeiro e Nogueira \(2008\)](#).

Essas fases não necessariamente acontecem em sequência ou com divisão clara, podendo ocorrer de forma simultânea em diferentes regiões da biomassa. Além disso, o processo de combustão varia de acordo com sua finalidade, podendo ser considerado finalizado na fase de pirólise, ou ter como objetivo final a gasificação ([RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008](#)).

A primeira das fases é a secagem, que consiste na remoção da umidade presente na biomassa, promovendo a evaporação de água, podendo ocorrer ao ar livre ou por transferência de calor utilizando ar quente. Essa transferência de calor da fonte quente para a biomassa úmida, somada a diferença de pressão parcial de vapor d'água existente entre o ar e a superfície da biomassa, promove a transferência de água da biomassa para o ar ([RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008](#)).

Após o processo de secagem da biomassa, em um contexto de combustão, a temperatura adicionada passa a promover a decomposição térmica desse material orgânico e, quando o fluxo de voláteis impede a penetração do oxigênio na partícula, a devolatização

da matéria é chamada de pirólise (RAGLAND; BRYDEN, 2011). Nessa fase, os gases liberados tornam-se uma mistura inflamável quando misturados ao oxigênio em proporções adequadas (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

Os gases produzidos nesse processo podem ser classificados em duas categorias, sendo elas: gases não condensáveis, que incluem CO , CO_2 , H_2 , CH_4 e O_2 ; e alcatrão, formado por hidrocarbonetos poli-aromáticos de cadeia longa. Os produtos da pirólise são compostos por essas duas categorias de gases somadas ao carvão vegetal e alcatrão (QIAO et al., 2020).

A terceira fase é a própria combustão, nesse estágio os gases produzidos na pirólise reagem com o oxigênio. Por se tratar de uma reação exotérmica, pode existir a presença de fogo além dos produtos da reação que incluem dióxido de carbono, água e calor quando essa reação é considerada ideal estequiométrica (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

Após a combustão, na quarta e última fase, a biomassa torna-se uma massa sólida composta por carvão e cinzas. Uma fração do carbono e cinzas gasificam, o restante é removido da câmara de combustão na forma de resíduos. As partículas menores geradas nas fases anteriores são arrastadas pelos gases para a chaminé da câmara (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

2.4 Propriedades físicas da biomassa

Para a caracterização energética de uma biomassa, as propriedades físicas mais importantes são o teor de umidade, obtido na análise elementar, a massa específica, densidade e porosidade dessa biomassa.

A massa específica da biomassa refere-se à quantidade de massa por unidade de volume. Basu (2010) define a massa específica intrínseca, calculada pela razão entre o peso total da biomassa por seu volume sólido ocupado (formado pelas fibras do caroço), e a massa específica aparente, calculada pela razão entre o peso total da biomassa por seu volume aparente (que leva em conta a porosidade do caroço) somado ao volume de número de sólidos formados pelas fibras.

Para Rendeiro e Nogueira (2008), a massa específica aparente do caroço de açaí é de 240 kg/m^3 , porém, durante a pirólise, a partir do aumento de temperatura e, conseqüentemente, liberação de gases, existe variação de massa, então as massas específicas intrínseca e aparente devem ser obtidas de acordo com essa variação (RAGLAND; BRYDEN, 2011).

A densidade, assim como a massa específica, existe de duas formas, sendo elas a densidade propriamente dita, definida como a razão entre as massas específicas da biomassa e da água, e a densidade aparente, definida de maneira similar, mas utilizando

o conceito de massa específica aparente. A densidade energética do caroço de açaí é de 4598 MJ/m³ (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

A porosidade indica a presença de espaços vazios na estrutura do material e é calculada pela razão entre volume de poros pelo volume total (GADIOU; BOUZIDI; PRADO, 2002). Essa característica afeta a eficiência da pirólise, influenciando a transferência de massa e calor. Uma análise das micrografias de biocarvões produzidos a partir do caroço de açaí, realizada por Castro (2019), revela a presença de poros distribuídos na estrutura morfológica em todos os biocarvões como visto na Figura 5.

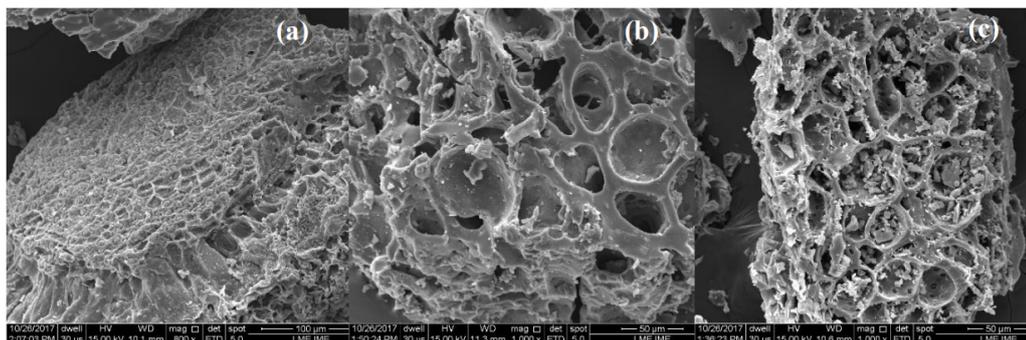


Figura 5 – Micrografias de biocarvões obtidos a 350 °C (a), 400 °C (b) e 450 °C (c).

Fonte: Castro (2019).

2.5 Pirólise da biomassa

A pirólise é uma reação termoquímica de transformação da biomassa através da quebra de suas ligações, que ocorre em altas temperaturas (em torno de 500 °C) e na ausência de material oxidante (O_2), o que resulta na produção de biocombustíveis (BRASIL et al., 2020). A Figura 6 mostra a sequência de eventos que ocorrem durante o processo de pirólise.

Segundo Brasil et al. (2020) existem dois tipos principais de pirólise:

- Pirólise Lenta (carbonização): realizada com taxas de aquecimento mais baixas, comumente entre 0,1 e 1 °C/s, precisa de longos tempos de residência para ocorrer, podendo variar de minutos a horas dependendo do processo, e é adequada para o processamento de partículas maiores.
- Pirólise Rápida: realizada com taxas de aquecimento extremamente altas, normalmente entre 10 e 100 °C/s, e curtos tempos de residência, tipicamente de 0,5 a 10 segundos. Esse processo é mais adequado para a produção de gases e/ou líquidos.

A temperatura de reação é um fator determinante na proporção dos produtos gerados ao final do processo de pirólise. Baixas temperaturas favorecem a formação de

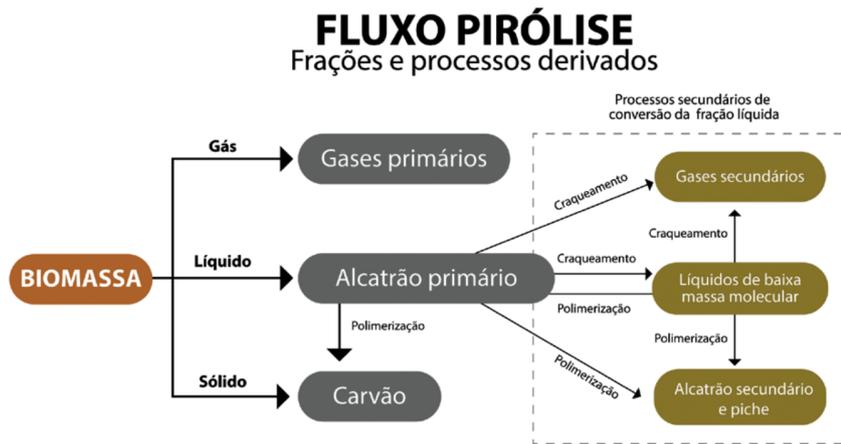


Figura 6 – Sequência de eventos na pirólise.

Fonte: [Brasil et al. \(2020\)](#).

carvão, temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para a produção de líquidos, como o bio-óleo, enquanto altas temperaturas estimulam a geração de gases ([BRIDGWATER, 2012](#); [MOTA, 2013](#)).

[Rezende \(2013\)](#) divide o processo da pirólise em três etapas principais, cada uma com reações e produtos específicos:

- Primeira etapa: ocorre a temperaturas ambiente até 180°C e é caracterizada por reações de desidratação. Durante essa fase, ocorre a liberação de umidade em forma de vapor de água e a transformação dos grupos hidroxila presentes nos polissacarídeos.
- Segunda etapa: ocorre na faixa de temperatura entre 180°C e 370°C. Nesse estágio, a hemicelulose presente na biomassa começa a degradar-se em celulose e lignina. Além disso, ocorre a formação do composto intermediário levoglucosan, juntamente com a liberação de CO , CO_2 , ácido acético e outros voláteis.
- Terceira etapa: ocorre acima de 370°C. Nessa fase, a lignina, um dos principais componentes da biomassa, sofre uma completa degradação. Isso resulta na formação de alcatrões pesados e estruturas aromáticas condensadas, que desempenham um papel significativo no produto final da pirólise.

Segundo [Brasil et al. \(2020\)](#), a partir do reator aquecido pode ser separada a fração sólida por meio de decantação, o restante dos produtos seguem para o condensador, que possibilita a separação de líquidos e gases. Os gases podem ser queimados para geração de energia, o carvão pode ser usado como combustível em processos metalúrgicos ou como fertilizante e bioadsorvente. Além disso, o carvão melhora a qualidade do solo, retendo nutrientes e água para as plantas, além de servir como suporte para microrganismos ([GUEDES; LUNA; TORRES, 2018](#)).

2.6 Leito fixo e leito fluidizado

Entender o comportamento dinâmico das partículas em relação ao fluido (líquido ou gasoso) é importante para a modelagem da conversão de combustível sólido em sistemas de combustão ou gaseificação uma vez que a metodologia a ser utilizada é válida para a modelagem da conversão de um combustível sólido em leitos fixos ou fluidizados.

Leito fixo é uma estrutura formada por um conjunto de partículas sobrepostas, onde o fluido percorre os espaços sem causar expansão ou movimento na estrutura, resultando em uma distribuição uniforme pelo leito. À medida que a vazão do fluido aumenta, sua velocidade e, conseqüentemente, sua fricção na superfície da partícula intensificam-se (ISENMANN, 2012).

O leito atinge um estado de fluidização quando o atrito entre as partículas sólidas e o fluxo ascendente equilibram o peso desse leito e a velocidade do fluido é igual à velocidade mínima de fluidização (TADINI et al., 2016). Com o aumento da intensidade do fluxo, ocorre a circulação dos sólidos junto ao fluido, promovendo uma homogeneização completa do meio, conforme ilustrado na Figura 7.

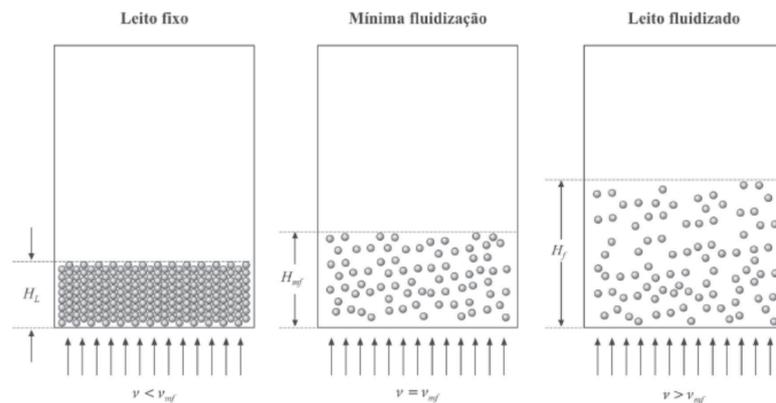


Figura 7 – Comportamento dos leitos fixo, de fluidização mínima e fluidizado.

Fonte: Tadini et al. (2016).

Os leitos fluidizados são recomendados para processos que exigem altas taxas de transferência de calor e massa, sendo amplamente utilizados em reatores catalíticos, biorreatores e secadores (TADINI et al., 2016). Segundo Gomez et al. (2003), um balanço típico de massa para a pirólise de biomassa em reator de leito fluidizado apresenta em média 65-70% de bio-óleo, 15-20% de carvão vegetal e 15-20% de gases não condensáveis.

A metodologia empregada neste estudo pode ser aplicada para investigar a pirólise do caroço de açaí em ambos os tipos de leito, fixo e fluidizado. A utilização de uma mistura de caroços de açaí e carvão mineral já é amplamente adotada como combustível em caldeiras de leito fluidizado para a geração de vapor, através do processo de co-combustão (SANTOS, 2023). Isso ressalta a relevância e a aplicabilidade deste estudo.

2.7 Modelos de pirólise

Fatores que podem influenciar a taxa de pirólise, produção final, composição e propriedades dos produtos finais são citados pelos autores [Li et al. \(2020\)](#) e [Wickramaarachchi e Narayana \(2020\)](#), dentre eles estão a temperatura, a pressão e a taxa de aquecimento, além das propriedades da biomassa, incluindo sua composição química, quantidade de cinzas, massa específica, teor de umidade, tamanho e forma da partícula. Por abranger tantas variáveis, o processo de pirólise e a predição dos seus subprodutos para aplicação em simulações numéricas torna-se uma tarefa árdua.

Diversos modelos buscam aproximar a degradação térmica da partícula, sendo a abordagem mais simples aquela que considera a liberação instantânea de material volátil quando a partícula é exposta a um ambiente suficientemente quente ([LI et al., 2020](#)). Modelos gerais estimam a produção de voláteis por meio de reações globais irreversíveis de taxa única ou múltiplas, na forma de equação de Arrhenius ([CUNHA, 2010](#)). Sendo o foco adotado pelo presente estudo o modelo de taxa única, que categoriza a biomassa em resíduos carbonosos, gases e óleos, e o modelo de superposição, que a divide em lignina, celulose e hemicelulose.

2.7.1 Modelo de taxa única

O modelo de taxa única, como o próprio nome descreve, emprega uma taxa global única de reação, expressa na forma de Arrhenius, para a modelagem da combustão uniforme de uma única partícula termicamente espessa ([STRÖM; THUNMAN, 2013](#)). Este modelo é representado na Figura 8.

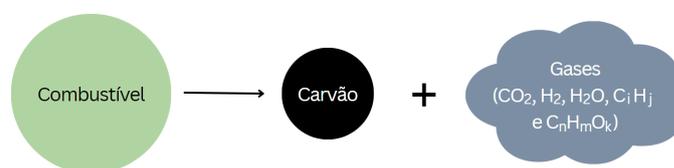


Figura 8 – Modelo de Taxa Única.

Segundo [Arenillas et al. \(2001\)](#), a abordagem de taxa única não ajusta resultados experimentais com grande precisão para um combustível específico, porém, pode ser útil na comparação de amostras diferentes ou processos de pirólise diferentes. Portanto, além do modelo de taxa única, é essencial considerar outros modelos existentes na literatura.

2.7.2 Modelo de superposição

Cada um dos componentes da biomassa apresenta uma taxa de pirólise específica, tendo valores entre 325-375 °C para a celulose, 300-500 °C para a lignina e 225-325 °C para a hemicelulose, sendo este o mais reativo dos componentes (RAGLAND; BORMAN, 1998). A interação entre esses componentes, embora menos significativa que a composição da biomassa, motiva a utilização do modelo de superposição como alternativa ao de taxa única.

Esse modelo descreve a pirólise da biomassa avaliando simultaneamente a desvolatilização de três partículas (celulose, hemicelulose e lignina), sem que o processo de pirólise de um componente interfira no dos outros. Assim como no modelo de taxa única, este também adota a forma de Arrhenius para os cálculos (BELDEROK, 2007). Este modelo é representado na Figura 9.

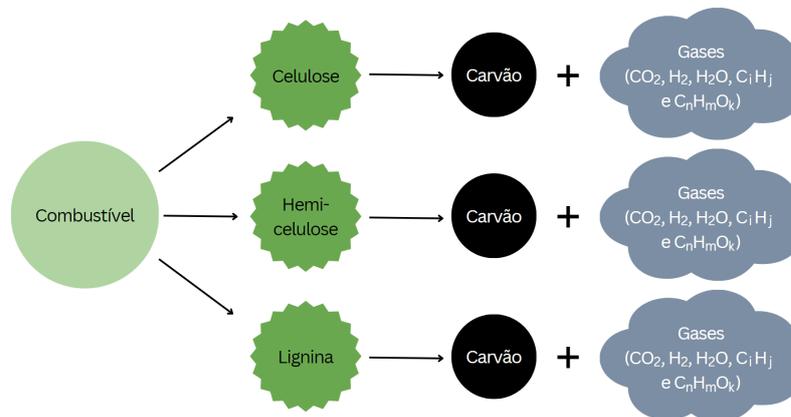


Figura 9 – Modelo de Superposição.

O processo de conversão de massa via pirólise pode ser considerado controlado pela transferência de calor e massa quando uma partícula é termicamente espessa. Assim, a precisão da degradação térmica só será possível se for adotado um bom modelo de transferência de calor, independentemente do modelo de pirólise adotado (CUNHA, 2010). No entanto, os modelos de taxa única e superposição, embora descrevam a pirólise, enfrentam dificuldades em prever a composição precisa de subprodutos desse processo complexo como os gases e os óleos.

Autores como Sharma, Ravi e Kohli (2006) e Sheng e Azevedo (2002) elaboraram seus modelos para o cálculo dos gases voláteis baseados no contexto de superposição. É importante ressaltar que neste trabalho os modelos mencionados anteriormente não serão aplicados diretamente, mas serão utilizados como embasamento teórico para a compreensão dos contextos das literaturas que adotam a pirólise como objeto de estudo. Essa abordagem permitirá uma análise comparativa mais aprofundada e fundamentada, considerando as particularidades da pesquisa em questão.

2.8 Métodos numéricos para o cálculo da composição de gases da pirólise

Diferentes modelos têm sido aplicados para calcular a composição dos gases voláteis emitidos na pirólise de madeira e resíduos agrícolas. O principal modelo explorado no presente trabalho considera como espécies voláteis o CO , CO_2 , H_2O , H_2 , hidrocarbonetos leves e compostos orgânicos pesados. Em síntese, os cálculos dos gases emitidos na pirólise são baseados em equações que levam em consideração a composição química da biomassa e as relações empíricas derivadas de dados experimentais.

Thunman et al. (2001) empregam balanços de energia e massa para prever as concentrações das espécies voláteis considerando que, para realizar o cálculo da composição dos gases liberados na pirólise da biomassa sólida, é necessário conhecer: suas propriedades termoquímicas em várias das fases de conversão, sua composição química em termos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e carvão, taxa de aquecimento, pressão e atmosfera em que a pirólise ocorre.

Visando a modelagem de leitos fixos e fluidizados, Thunman et al. (2001) apresentam um modelo válido para qualquer tipo de biomassa sólida e representam as espécies nos gases voláteis pelas frações de massa média, variando conforme a composição química dessa biomassa. O interesse dos autores recai sobre condições "semelhantes à combustão", o que significa que a pirólise é controlada por transferência de calor interna e o meio em torno da partícula tem uma temperatura mais elevada do que a necessária para a pirólise.

Consideráveis simplificações são realizadas para contornar a complexidade do problema. Uma delas é de posicionar a fronteira do sistema do modelo na superfície da partícula. Ao fazer isso, os processos dentro da partícula são tratados como uma caixa preta, sendo necessário apenas estimar os gases que saem da partícula. Isso pode ser feito a partir de balanços de energia, massa e espécies sobre essa partícula, onde as equações de conservação são reduzidas aos termos de origem relacionados às reações. A Tabela 1 mostra a composição de voláteis calculada por diversos autores para diferentes fontes de biomassa pirolisando em diferentes temperaturas.

Tabela 1 – Composição percentual dos gases da pirólise.

Combustível	CO	CO_2	H_2	H_2O	C_iH_j	$C_nH_mO_k$	Autor
Madeira	25,5	10,0	9,5	14,4	3,6	36,7	Thunman et al. (2001)
	39,6	20,9	10,9	24,9	12,7	-	Lu et al. (2008)
	54,1	20,0	21,5	-	4,4	-	Pandey et al. (2021)
	40,0	-	21,5	-	18,2	-	Ochieng et al. (2023)
Casca de arroz	29,0	47,0	8,0	-	15,0	0,2	Qu et al. (2011)
Caroço de açaí	19,7	14,5	9,6	15,4	2,8	38,0	Rangel (2014)

Nesse ramo de pesquisa, há um grande número métodos para modelar a pirólise que se concentram principalmente na taxa única de evolução dos voláteis, seguindo mecanismos, como: reações globais de etapa única, reações sequenciais de duas etapas e reações paralelas concorrentes.

Ion, Popescu e Rolea (2013), por exemplo, utilizam uma abordagem que combina modelos e dados disponíveis na literatura para prever a composição dos voláteis em termos de espécies simples. Este modelo abrange hidrocarbonetos leves (como o metano) e compostos orgânicos pesados (como o alcatrão). Os cálculos são fundamentados em equações que levam em consideração a composição química específica da biomassa e relações empíricas derivadas de dados experimentais. Nesse modelo a variação da composição volátil tem uma tendência semelhante para todas as biomassas.

Li et al. (2020) incorporam teorias de pirólise e CFD. Durante a simulação, o modelo considera as reações de evaporação, decomposição e gasificação que ocorrem dentro do *pellet* de biomassa. Para determinar a composição dos gases emitidos, o modelo leva em conta a evolução da temperatura e das reações químicas ao longo do tempo. Com base nos dados cinéticos das reações de pirólise da biomassa, o modelo calcula a taxa de formação de CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e H_2O . Além disso, o modelo considera a transferência de massa e calor dentro do *pellet* de biomassa, juntamente com as mudanças na estrutura porosa desse *pellet* durante a pirólise.

Os modelos que seguem a abordagem de taxa única, embora considerados realistas pelos seus desenvolvedores e de ampla aplicação, são muito simplificados. Portanto, faz-se necessário conhecer uma abordagem diferente, que permita uma modelagem mais detalhada e precisa da pirólise da biomassa, levando em consideração as contribuições individuais de cada componente para o processo global. Ao considerar as taxas de decomposição de cada componente separadamente e somá-las, é possível capturar melhor as complexidades do processo de pirólise e obter resultados mais representativos da realidade (BELDEROK, 2007).

Utilizando a abordagem de superposição, o modelo de Sharma, Ravi e Kohli (2006) divide a biomassa em celulose, hemicelulose e lignina, considera a pirólise lenta, com baixas taxas de aquecimento, e é aplicável para biomassas lenhosas. O autor ainda leva em consideração as etapas primárias e secundárias de decomposição, onde cada constituinte se decompõe em carvão e voláteis durante a etapa primária e os voláteis se dividem em vários hidrocarbonetos mais leves durante a etapa secundária. Pode ser considerado em concordância à resultados experimentais da literatura de acordo com o autor.

Wickramaarachchi e Narayana (2020) consideram faixas de temperatura específicas para a pirólise independente da celulose, hemicelulose e lignina, levando em conta a influência da temperatura na liberação de voláteis e na produção de gases durante a pirólise. A contribuição de cada componente para a produção de gases varia devido às

diferentes estruturas químicas e grupos funcionais presentes em celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, a mistura de gases voláteis adotada inclui CO , CO_2 , H_2O , H_2 e CH_4 (os hidrocarbonetos leves e pesados são agrupados no modelo).

De maneira geral, os modelos que buscam caracterizar a composição dos gases voláteis provenientes da pirólise de biomassa envolvem uma variedade de abordagens, o que destaca a complexidade desse processo e a necessidade contínua de investigação e aprimoramento desses métodos. Os modelos aqui discutidos servem como base teórica para o presente trabalho e para estudos futuros, que podem explorar a comparação dessas abordagens para uma análise mais abrangente.

Ochieng et al. (2023) destacam que realizar cálculos e modelagem matemática da pirólise permite uma abordagem mais rápida e econômica para prever os resultados do processo de pirólise, comparado à realização de experimentos laboratoriais extensivos. Além disso, a modelagem computacional pode fornecer *insights* detalhados sobre os mecanismos de reação e as interações entre os diferentes parâmetros do processo, o que pode não ser facilmente obtido apenas por meio de experimentos práticos.

Belderok (2007) também argumenta que a combinação de cálculos numéricos e experimentos em laboratório é frequentemente adotada para obter uma compreensão abrangente e detalhada do processo de pirólise de biomassa. Ele aponta que os cálculos numéricos permitem explorar um amplo espectro de cenários de forma eficiente, prever o comportamento da pirólise em condições que podem ser difíceis de replicar experimentalmente, e otimizar processos investigando cenários hipotéticos.

Além disso, a realização de experimentos em laboratório pode ser cara e demorada, especialmente ao considerar a necessidade de equipamentos especializados e materiais (GRØNLI; MELAAEN, 2000). Os cálculos e a modelagem matemática são mais econômicos e rápidos, permitindo que os pesquisadores obtenham resultados preliminares sem o custo e o tempo associados aos experimentos laboratoriais.

Portanto, enquanto os cálculos e a modelagem oferecem uma base teórica robusta e eficiente, a validação e refinamento por meio de experimentos práticos continuam sendo essenciais para uma compreensão completa e detalhada do processo de pirólise. A combinação dessas abordagens resulta em uma metodologia integrada e eficaz para o estudo e otimização da pirólise de biomassa.

2.9 Comportamento da composição dos gases na pirólise

Prever a composição dos gases na pirólise de biomassa é um desafio complexo devido a vários fatores intrínsecos ao processo. Esses fatores incluem variações na biomassa utilizada, as condições de processamento e a natureza das reações químicas envolvidas.

Pandey et al. (2021) destacam que a dificuldade em prever a composição dos gases na pirólise está relacionada as variações na biomassa, as condições de processamento e a complexidade das reações. Cada tipo de biomassa, como madeira, casca de arroz ou bagaço de cana, possui uma composição química distinta, que influencia diretamente os produtos da pirólise. Além disso, parâmetros operacionais, como temperatura e taxa de alimentação, afetam a cinética das reações, alterando a composição dos gases produzidos. Sheng e Azevedo (2002) também enfatizam a complexidade das reações químicas e a interação entre os diferentes componentes da biomassa, como celulose, hemicelulose e lignina, que podem influenciar a formação dos gases.

A composição dos gases resultantes da pirólise pode variar significativamente dependendo do tipo de biomassa utilizada. Diferentes tipos de biomassa contêm proporções variadas de celulose, hemicelulose e lignina, o que resulta em diferentes perfis de decomposição térmica e, conseqüentemente, diferentes composições de gases. Goldemberg (2009) aponta que a matéria-prima utilizada no processo de pirólise é um determinante para a composição dos gases produzidos.

Durante a pirólise, os gases que se formam inicialmente incluem vapor d'água, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos leves, como metano (CH_4) e eteno (C_2H_4) (GRØNLI; MELAAEN, 2000). Esses gases são os produtos iniciais da decomposição térmica da biomassa e são gerados antes da formação de outros produtos, como alcatrão e carvão.

A composição dos gases produzidos na pirólise pode variar conforme a temperatura e a velocidade de aquecimento. Pandey et al. (2021), Sharma, Ravi e Kohli (2006) mencionam que a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento influenciam significativamente as reações químicas e a formação de produtos gasosos. Modelos empíricos indicam que as proporções de CO para CO_2 (Ω_1) e de hidrocarbonetos leves para CO_2 (Ω_2) aumentam com a temperatura, refletindo a complexidade das reações que ocorrem em diferentes condições térmicas.

3 Base Teórica

3.1 Caracterização energética da biomassa vegetal

A biomassa pode ser caracterizada por suas propriedades físicas e químicas. Segundo [Rendeiro e Nogueira \(2008\)](#), do ponto de vista químico, ela é composta por celulose ($C_5H_8O_4$), hemicelulose ($C_6H_{10}O_5$), lignina ($C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$), resinas (extrativos) e minerais formadores de cinzas.

Visando estudar o comportamento de um combustível sólido durante a pirólise, é necessário conhecer sua composição e suas respectivas propriedades, esse processo é chamado de caracterização e, para realizá-la, o ponto de partida são a análise imediata e a análise elementar ([BRASIL et al., 2020](#)). Posteriormente, deve ser feita a determinação dos poderes caloríficos superior e inferior e calor específico do combustível que, nesse estudo é o caroço de açaí seco e, conseqüentemente, seus subprodutos.

3.1.1 Análise imediata

A análise imediata divide o combustível em componentes-chave, determinando umidade, matéria volátil, quantidade de carbono fixo e cinzas de uma amostra através de técnicas padronizadas. A Tabela 2 mostra comparativamente as análises imediatas feitas para a madeira (eucalipto) por [Coelho e Piero \(2022\)](#) e para o caroço de açaí por [Oliveira \(2021\)](#), ambas as biomassas são consideradas secas pelos autores.

Tabela 2 – Análises imediatas (em %).

Combustível	Umidade	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas	Autor
Madeira	10,28	79,32	19,31	1,36	Coelho e Piero (2022)
Caroço de Açaí	10,00	63,00	26,00	1,00	Oliveira (2021)

O teor de umidade, voláteis e cinzas são calculados a partir da variação mássica no decorrer do processo de aquecimento da biomassa, e o teor de carbono fixo é determinado subtraindo de 100% o teor de voláteis e de cinzas. Como o caroço de açaí estudado por [Oliveira \(2021\)](#) foi previamente seco, apresentou teor de umidade relativamente baixo.

Segundo [Rendeiro e Nogueira \(2008\)](#), em um processo de combustão à pressão atmosférica, os teores de voláteis, carbono fixo e carvões produzidos pela biomassa são bastante próximos do resultado obtido pela análise imediata. Vale destacar que o caroço de açaí apresenta valores que favorecem o processo de pirólise e outros que podem não

ser vantajosos, como o teor de umidade (CASTRO, 2019). Portanto, a análise imediata se faz importante para a determinação de um aproveitamento racional da biomassa.

3.1.2 Análise elementar

A análise elementar, por sua vez, determina quantidades de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e outros elementos presentes na amostra. A Tabela 3 mostra comparativamente as análises elementares feitas da madeira e do caroço de açaí.

Tabela 3 – Análises elementares (em %).

Elemento	Madeira	Caroço de açaí
C	46,59	46,72
H	6,19	5,18
O	46,62	47,42
N	0,25	0,68
S	-	-
	Coelho e Piero (2022)	Oliveira (2021)

Para obter a fórmula química do combustível quando seu peso molecular não é conhecido, assume-se que 100 kg de combustível sem cinzas forma 1 kmol e, a partir disso, as massas dos elementos presentes na análise são divididas por seus respectivos pesos moleculares, que já são conhecidos. Assim, o número de átomos na composição do combustível é obtido e, conseqüentemente, sua fórmula química (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008). Para o caroço de açaí, Oliveira (2021) obteve $C_{3,89}H_{5,18}N_{0,05}O_{2,96}$.

Outra informação relevante obtida a partir da análise elementar são as razões entre hidrogênio e oxigênio em relação ao carbono, o que permite realizar os cálculos dos poderes caloríficos superior e inferior, pois existe correlação entre essas grandezas (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

3.1.3 Poder calorífico

O poder calorífico caracteriza-se por ser o oposto da entalpia de combustão, ou seja, ele é responsável por mensurar a quantidade de calor liberada durante a queima completa e incompleta da biomassa recebendo os nomes de poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI), respectivamente. Esses valores são utilizados para avaliar o potencial energético da biomassa (RAGLAND; BRYDEN, 2011).

No caso das madeiras, o PCS tem valores entre 19 e 22 MJ/kg, o caroço de açaí seco já apresenta valores inferiores com o PCS de 19,75 MJ/kg e PCI de 16,57 MJ/kg (OLIVEIRA, 2021). Já o biocarvão proveniente do caroço de açaí, apresenta valores de 30,95 MJ/kg para o PCS e 30,16 MJ/kg para o PCI (SILVA, 2021).

Também é necessário conhecer os poderes caloríficos inferiores do monóxido de carbono, dióxido de carbono, água, hidrogênio, hidrocarbonetos leves e compostos orgânicos oxigenados pesados. No caso das primeiras espécies químicas essa medida já é tabelada a partir de suas massas molares. Uma aproximação adotada por [Thunman \(2004\)](#) é que os hidrocarbonetos leves são formados principalmente por metano e etileno, com aproximadamente três vezes mais metano, resultando na molécula $C_{1,15}H_4$ com PCI de 49,4 MJ/kg e que os compostos oxigenados pesados são craqueados para compostos mais estáveis, como benzeno, naftaleno e tolueno expressos de forma aproximada por $C_6H_{6,2}O_{0,2}$ com PCI de 37 MJ/kg.

3.1.4 Entalpia de pirólise

A entalpia de pirólise refere-se à quantidade de energia necessária para decompor termicamente materiais orgânicos na ausência de oxigênio. Este processo envolve a quebra das ligações químicas nos materiais orgânicos, iniciando sua decomposição e é um parâmetro que ajuda a entender a eficiência e a cinética do processo de pirólise ([THUNMAN et al., 2001](#)).

O valor da entalpia de pirólise influencia na distribuição dos produtos da pirólise, como gases, líquidos e sólidos carbonizados. Também afeta a eficiência, a cinética do processo, a taxa de reação, a temperatura alcançada durante a decomposição e a distribuição dos produtos formados ([LI et al., 2020](#); [OCHIENG et al., 2023](#)).

Uma entalpia de pirólise mais alta significa que mais energia é necessária, podendo levar a uma taxa de decomposição mais lenta ([THUNMAN et al., 2001](#)). Geralmente resulta em uma maior quantidade de gases leves, como CO , H_2 e CH_4 , na corrente de gás de síntese produzida. Isso ocorre porque uma entalpia mais alta pode promover uma decomposição mais completa da biomassa, levando à formação de mais gases combustíveis ([PANDEY et al., 2021](#)).

Em contraste, uma entalpia de pirólise mais baixa indica que menos energia é necessária para iniciar a decomposição dos materiais orgânicos, o que pode resultar em uma taxa de decomposição mais rápida e uma maior formação de alcatrão e carvão vegetal em detrimento da produção de gases combustíveis ([PANDEY et al., 2021](#)).

Além disso, uma entalpia de pirólise positiva sugere uma reação endotérmica, que requer absorção de calor, enquanto uma entalpia negativa indica uma reação exotérmica, que libera calor ([LI et al., 2020](#)).

Para realizar os cálculos de predição das composições dos gases na pirólise do caroço de açaí, é necessário conhecer a entalpia de pirólise, pois ela permite calcular o calor de pirólise, parâmetro importante para assegurar a convergência dos resultados.

3.2 Propriedades do biocarvão do caroço de açaí

Uma das substâncias resultantes do processo de pirólise é o biocarvão, cujo entendimento das propriedades permite antecipar a composição dos gases liberados nos processos de combustão de sua respectiva biomassa. A composição química da biomassa sólida varia significativamente com o aumento da temperatura, influenciando a produção de subprodutos que, por sua vez, alteram a composição dos gases gerados. [Castro \(2019\)](#) investigou o rendimento de biocarvão durante a combustão do caroço de açaí, obtendo um valor de 26,44% em relação à massa inicial do caroço para a pirólise a 450°C.

No contexto da avaliação de uma planta para a produção de subprodutos da pirólise de biomassa, as principais características do carvão vegetal a serem consideradas incluem a reatividade, sua composição química elementar e imediata, densidade aparente, absorção de água, granulometria (classe de tamanho das partículas), entalpia de combustão superior, área superficial, volume de poros e poder de adsorção ([SANTOS, 2023](#)).

4 Metodologia

O cálculo numérico que realiza a previsão dos gases emitidos no processo de pirólise de uma biomassa pode ser realizado em conjunto com o modelo de taxa única, tomando como referência a pirólise de uma única partícula uniforme de caroço de açaí, ou utilizando o modelo de superposição. A metodologia se aplica tanto para pirólise em leitos fixos quanto para leitos fluidizados, permitindo uma análise abrangente das diferentes configurações de reação.

No modelo de superposição, supõe-se que a biomassa é dividida em vários componentes que se decompõem paralelamente, sem interferência mútua. O cálculo é então realizado separadamente para três partículas no processo de pirólise: celulose, hemicelulose e lignina. Posteriormente, uma média ponderada é feita com base na participação desses componentes na composição da biomassa estudada.

Os cálculos propostos por diversos autores partem da mesma equação, de conservação de energia, expressa em termos de entalpia específica. As espécies voláteis escolhidas para serem observadas no processo de pirólise são CO , CO_2 , H_2 , H_2O , $C_{1,15}H_4$ (mistura de metano e etano) e $C_6H_{6,2}O_{0,2}$ (mistura de benzeno, naftaleno e tolueno), para proporcionar uma visão abrangente do processo e das possibilidades de produtos.

Outra grandeza a ser definida é o calor de pirólise ($H_{pirólise}^0$), que pode ser calculado a partir da entalpia de pirólise do caroço de açaí isento de umidade e das frações de massa de carvão e voláteis. No entanto, nesse estudo, esse valor foi definido por tentativa e erro, buscando a convergência dos resultados percentuais dos voláteis. Em estudos futuros essa grandeza pode ser obtida experimentalmente para o caroço de açaí e condições específicas do tipo de pirólise adotada.

Com base nos valores da análise elementar do caroço de açaí, seu poder calorífico inferior, conteúdo de cinzas, quantidade de biocarvão produzido na combustão e o poder calorífico inferior desse biocarvão, é possível calcular o poder calorífico dos voláteis:

$$H_{voláteis} = \frac{H_{biomassa} - H_{pirólise}^0 - Y_{carvão}H_{carvão}}{1 - Y_{carvão}} \quad (4.1)$$

Conhecendo as composições elementares das espécies químicas adotadas e seus respectivos poderes caloríficos inferiores, pode-se utilizar a seguinte equação:

$$H_{voláteis} = \gamma_{CO}H_{CO} + \gamma_{CO_2}H_{CO_2} + \gamma_{H_2O}H_{H_2O} + \gamma_{H_2}H_{H_2} + \gamma_{C_iH_j}H_{C_iH_j} + \gamma_{C_nH_mO_k}H_{C_nH_mO_k} \quad (4.2)$$

Os balanços das espécies elementares podem ser feitos da seguinte forma:

Para o carbono:

$$\gamma_{CO} \frac{M_C}{M_{CO}} + \gamma_{CO_2} \frac{M_C}{M_{CO_2}} + \gamma_{C_{1,15}H_4} \frac{M_{C_i}}{M_{C_{1,15}H_4}} + \gamma_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} \frac{M_{C_n}}{M_{C_6H_{6,2}O_{0,2}}} = \frac{Y_{C,0} - Y_{carvão}}{1 - Y_{carvão}} \quad (4.3)$$

Para o hidrogênio:

$$\gamma_{H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} + \gamma_{H_2} + \gamma_{C_{1,15}H_4} \frac{M_{H_j}}{M_{C_{1,15}H_4}} + \gamma_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} \frac{M_{H_m}}{M_{C_6H_{6,2}O_{0,2}}} = \frac{Y_{H_2,0}}{1 - Y_{carvão}} \quad (4.4)$$

Para o oxigênio:

$$\gamma_{CO} \frac{M_O}{M_{CO}} + \gamma_{CO_2} \frac{M_{O_2}}{M_{CO_2}} + \gamma_{H_2O} \frac{M_O}{M_{H_2O}} + \gamma_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} \frac{M_{O_k}}{M_{C_6H_{6,2}O_{0,2}}} = \frac{Y_{O_2,0}}{1 - Y_{carvão}} \quad (4.5)$$

Os balanços de massa fornecem quatro equações, porém existem seis incógnitas. Portanto, para resolver o sistema, são necessárias mais duas equações. Essas equações adicionais podem ser derivadas como as razões de CO para CO_2 e $C_{1,15}H_4$ para CO_2 :

$$\Omega_1 = \frac{\gamma_{CO}}{\gamma_{CO_2}} \quad (4.6)$$

$$\Omega_2 = \frac{\gamma_{C_{1,15}H_4}}{\gamma_{CO_2}} \quad (4.7)$$

As proporções empíricas de Ω_1 e Ω_2 nos gases voláteis podem ser estimadas a partir de experimentos e dados da literatura. [Thunman et al. \(2001\)](#) expressam uma proporção de Ω_1 dependente da temperatura expressa como:

$$\Omega_1 = 1,94 \times 10^{-6} \times T^{1,87} \quad (4.8)$$

Essa proporção aumenta linearmente à medida que a área específica da partícula de combustível aumenta. A proporção dos hidrocarbonetos leves para CO_2 também depende da temperatura e pode ser expressa como:

$$\Omega_2 = 1,305 \times 10^{-11} \times T^{3,39} + 3,007 \times 10^{-14} \times T^{4,07} \quad (4.9)$$

Na equação 4.9, o primeiro termo representa a proporção de CH_4 para CO_2 , e o segundo termo a proporção de $C_2H_4 + C_2H_6$ para CO_2 .

[Sharma, Ravi e Kohli \(2006\)](#) afirmam que os valores resultantes dessas expressões estão em razoável concordância, pois as previsões de composição volátil obtidas estão de

acordo com os valores encontrados na literatura. Embora essas proporções possam ser expressas de outras formas, a concordância entre os dados experimentais e essas razões indica a confiabilidade do modelo.

O sistema de equações pode ser reescrito em forma de matricial:

$$\begin{bmatrix} \gamma_{CO} \\ \gamma_{CO_2} \\ \gamma_{H_2O} \\ \gamma_{H_2} \\ \gamma_{C_{1,15}H_4} \\ \gamma_{C_6H_6,2O_{0,2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{CO} & M_{CO_2} & M_{H_2O} & M_{H_2} & M_{C_{1,15}H_4} & M_{C_6H_6,2O_{0,2}} \\ \frac{M_C}{M_{CO}} & \frac{M_C}{M_{CO_2}} & 0 & 0 & \frac{M_{C_i}}{M_{C_{1,15}H_4}} & \frac{M_{C_n}}{M_{C_6H_6,2O_{0,2}}} \\ 0 & 0 & \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} & 1 & \frac{M_{H_j}}{M_{C_{1,15}H_4}} & \frac{M_{H_m}}{M_{C_6H_6,2O_{0,2}}} \\ \frac{M_O}{M_{CO}} & \frac{M_{O_2}}{M_{CO_2}} & \frac{M_O}{M_{H_2O}} & 0 & 0 & \frac{M_{O_k}}{M_{C_6H_6,2O_{0,2}}} \\ 1 & -\Omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Omega_2 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} H_{voláteis} \\ \frac{Y_{C,0}-Y_{carvão}}{1-Y_{carvão}} \\ \frac{Y_{H_2,0}}{1-Y_{carvão}} \\ \frac{Y_{O_2,0}}{1-Y_{carvão}} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Os resultados baseados no modelo de taxa única são obtidos realizando os cálculos para a composição do caroço do açaí e características de seu biocarvão. Para o modelo de superposição, é necessário conhecer a participação de celulose, hemicelulose e lignina na composição do caroço. A determinação dessa composição é complexa e, para realizá-la, foi adotado o método de [Sheng e Azevedo \(2002\)](#).

A correlação foi desenvolvida para uma ampla gama de amostras de biomassa para expressar as frações de massa de celulose e lignina como função das razões atômicas de oxigênio para carbono (O/C) e hidrogênio para carbono (H/C) e da matéria volátil (VM) em percentual de peso, isenta de umidade e cinzas, de modo que:

$$\begin{aligned} Celulose = & -1019,07 + 293,81(O/C) - 187,639(O/C)^2 + 65,1426(H/C) \\ & -19,3025(H/C)^2 + 21,7448(VM) - 0,132123(VM)^2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} Lignina = & 612,099 + 195,366(O/C) - 156,535(O/C)^2 + 511,357(H/C) \\ & -177,025(H/C)^2 - 24,3224(VM) + 0,145306(VM)^2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

A correlação foi desenvolvida para uma ampla gama de amostras de biomassa com razões atômicas de oxigênio para carbono variando de 0,56 a 0,83, hidrogênio para carbono de 1,26 a 1,69 e matéria volátil de 73 a 86%. A participação da hemicelulose na composição é determinada subtraindo de 100% a quantidade de celulose e lignina.

Para a realização dos cálculos, abrangendo a faixa de temperatura adotada, utilizou-se o *software* MATLAB/Octave. Foram desenvolvidas funções específicas para facilitar os cálculos com as matrizes, permitindo alteração eficiente de parâmetros e plotagem de gráficos. Este *software* possibilitou a determinação das composições dos gases em função da temperatura, considerando também a variação dos valores de Ω_1 e Ω_2 .

5 Resultados e Discussões

A resolução baseada no modelo de taxa única considera uma partícula pirolizando uniformemente. O ponto de partida dos cálculos inicia adotando uma temperatura de referência de 850 °C. Nessa análise, é necessário supor valores para Ω_1 e Ω_2 .

É possível derivar as duas equações a partir de medições com analisadores de gás em um leito fluidizado de laboratório a 850°C, com uma atmosfera inerte. [Thunman et al. \(2001\)](#) realizaram essa análise laboratorial e como resultado a razão molecular de CO para CO_2 foi cerca de 3 e de C_iH_j para CO_2 foi cerca de 1,5. Essas razões são consideradas como um exemplo, afim de entender o método, pois foram obtidas em condições específicas.

Para as condições descritas anteriormente e presumindo que o poder calorífico inferior do resíduo carbonoso do açaí é equivalente à da madeira, obtêm-se os seguintes valores para a composição dos gases emitidos durante a pirólise do açaí:

$$\begin{aligned} \gamma_{CO} &= 31,02\% & \gamma_{H_2O} &= 39,67\% \\ \gamma_{CO_2} &= 16,25\% & \gamma_{C_{1,15}H_4} &= 9,88\% \\ \gamma_{H_2} &= 0,24\% & \gamma_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} &= 2,94\% \end{aligned} \quad (5.1)$$

No entanto, ao utilizar o poder calorífico inferior do resíduo carbonoso do açaí encontrada em laboratório, os valores obtidos são:

$$\begin{aligned} \gamma_{CO} &= 29,73\% & \gamma_{H_2O} &= 40,99\% \\ \gamma_{CO_2} &= 15,57\% & \gamma_{C_{1,15}H_4} &= 9,47\% \\ \gamma_{H_2} &= 0,10\% & \gamma_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} &= 4,13\% \end{aligned} \quad (5.2)$$

A sensibilidade do método é evidenciada pela variação considerável nos valores obtidos devido apenas à alteração do valor do poder calorífico inferior. Para a madeira o valor adotado foi 33 MJ/kg, enquanto para o biocarvão do açaí foi de 30,16 MJ/kg.

Como o método é sensível, é importante utilizar valores o mais próximos possível da realidade da biomassa estudada. Assim, ao utilizar o valor do poder calorífico inferior do biocarvão do açaí e calculando os valores de Ω_1 e Ω_2 para a temperatura de referência, obtemos:

$$\begin{aligned} \gamma_{CO} &= 21,58\% & \gamma_{H_2O} &= 40,85\% \\ \gamma_{CO_2} &= 21,98\% & \gamma_{C_{1,15}H_4} &= 8,00\% \\ \gamma_{H_2} &= 0,20\% & \gamma_{C_6H_{6,2}O_{0,2}} &= 7,40\% \end{aligned} \quad (5.3)$$

Como pode ser observado, os valores correspondentes às razões de CO para CO_2 e $C_{1,15}H_4$ para CO_2 , também influenciam no resultado final dos cálculos. A Figura 10 mostra o comportamento dessas variáveis conforme o aumento da temperatura.

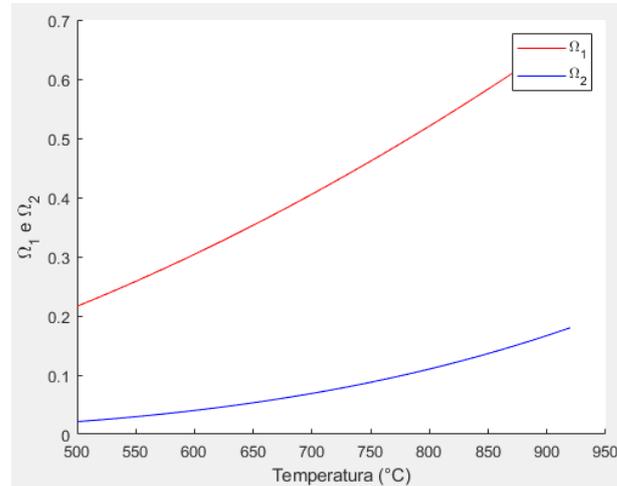


Figura 10 – Variação de Ω_1 e Ω_2 com o aumento da temperatura

Considerando a variação das razões mássicas entre espécies gasosas e adotando a faixa de temperatura entre 500 e 920 °C, é possível gerar o gráfico da Figura 11, que mostra o comportamento da composição dos gases para diferentes temperaturas de pirólise, obedecendo à abordagem de taxa única.

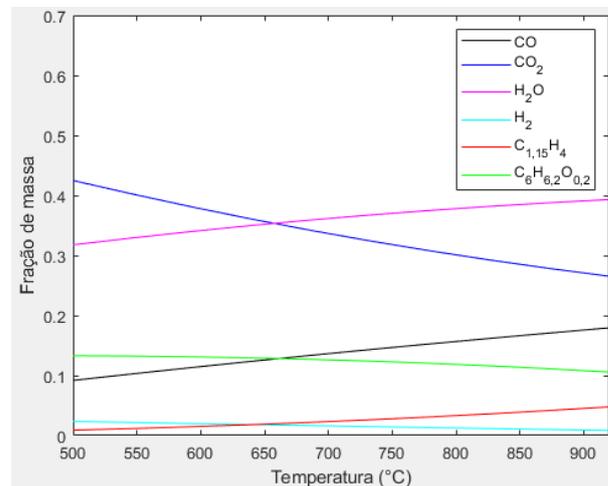


Figura 11 – Composição dos Gases X Temperatura - Taxa Única

À medida que a temperatura aumenta, observa-se um aumento da participação de H_2O , CO e $C_{1,15}H_4$ na composição dos gases, enquanto a produção de CO_2 e $C_6O_{6,2}H_{0,2}$ decresce e a produção de H_2 se mantém quase estável ao longo da faixa de temperatura analisada.

Segundo [Ochieng et al. \(2023\)](#), o aumento nas concentrações de CO e CH_4 é linear e de H_2 estabiliza com o aumento da temperatura, tendências que colaboram com as obser-

vadas no resultado obtido. A composição predita dos gases apresentou uma concordância próxima com a composição experimental registrada pelos autores.

Chen et al. (2020) também observam a tendência do aumento na produção dos gases, embora não tenham avaliado a produção de água. De forma semelhante, Pandey et al. (2021) verificaram que um aumento na temperatura favorece a produção de gases combustíveis, como CO e H_2 , em detrimento da formação de alcatrão. Isso sugere que temperaturas mais altas podem promover uma maior conversão de biomassa em gases úteis para fins energéticos.

Os resultados obtidos com a aplicação do método de superposição são organizados em três composições distintas, correspondentes aos principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Cada um dos componentes foi analisado separadamente, proporcionando uma visão detalhada de suas contribuições individuais para a produção de gases no processo de pirólise. A primeira composição refere-se à celulose (Figura 12), a segunda à hemicelulose (Figura 13) e a terceira à lignina (Figura 14).

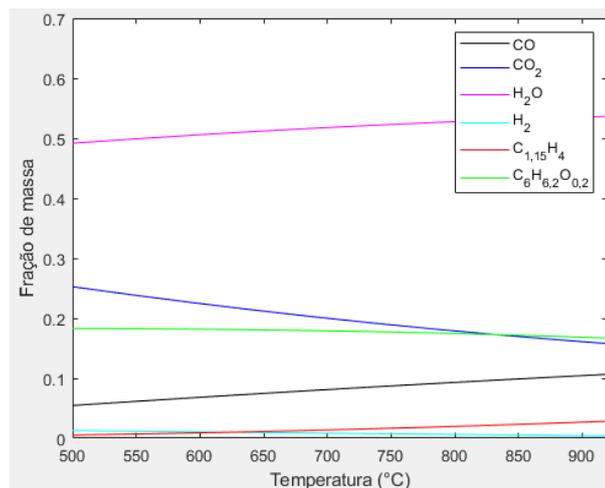


Figura 12 – Composição dos Gases X Temperatura - Celulose

Sharma, Ravi e Kohli (2006) observaram que o aumento da temperatura resulta em maior rendimento de CO e $C_{1,5}H_4$, enquanto o CO_2 apresenta uma diminuição e o conteúdo de H_2 permanece baixo em todas as temperaturas. A única tendência diferente observada é o comportamento da água, que, de acordo com os autores, apresentou redução de produção com o aumento da temperatura. Os autores não incluíram compostos oxigenados pesados em suas análises.

Resultados similares foram encontrados pelo estudo experimental de Qu et al. (2011), que não avaliaram a produção de H_2O , mas mostraram que a produção de CO aumenta com a temperatura, atingindo um pico em torno de 500 °C, e depois diminui. Esse comportamento difere dos resultados aqui encontrados. No entanto, as frações volumétricas de CO_2 e H_2 obedecem ao mesmo comportamento observado neste estudo.

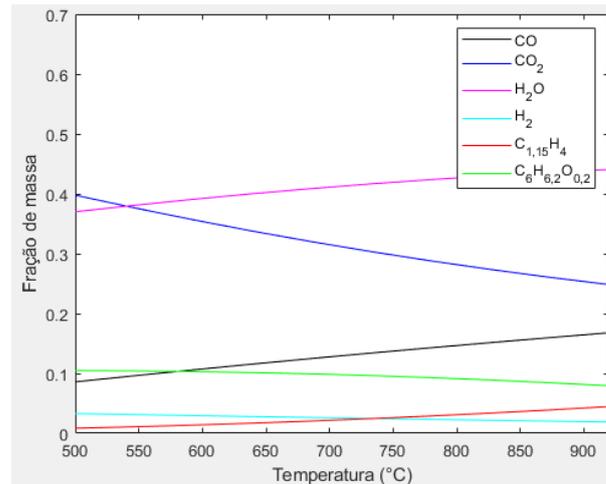


Figura 13 – Composição dos Gases X Temperatura - Hemicelulose

Na figura 13, observa-se que o padrão de produção de gases da hemicelulose segue uma tendência semelhante à da celulose, atribuído à proximidade de suas composições químicas. Sharma, Ravi e Kohli (2006) observaram uma tendência similar, com aumento na produção de CO e H_2O , redução na produção de CO_2 , e baixa produção de H_2 à medida que a temperatura aumenta.

A fração volumétrica de CO_2 na pirólise da hemicelulose é mais alta que da celulose, como é possível observar no presente estudo e na análise feita por Qu et al. (2011). Porém, os resultados dos autores apontam para uma diminuição dessa fração conforme o aumento da temperatura, o que difere dos resultados desse estudo. Enquanto isso, os comportamentos das frações de CO e H_2 corroboram com os resultados aqui observados.

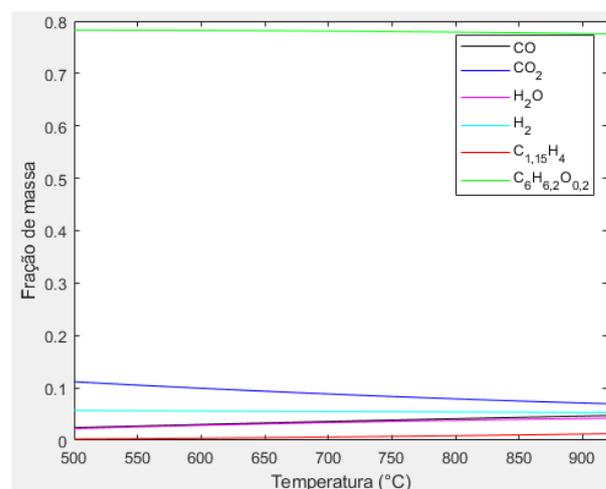


Figura 14 – Composição dos Gases X Temperatura - Lignina

As composições dos gases da lignina são evidentemente diferentes das da celulose e da hemicelulose. Devido à sua composição química rica em carbono, a tendência predominante é a produção de compostos orgânicos oxigenados pesados ($C_6O_{6,2}H_{0,2}$). Esses

resultados são condizentes com outros dados da literatura uma vez que, em taxas de aquecimento altas, [Greenhalf et al. \(2012\)](#) observaram um aumento no rendimento de fenóis, vanilinas e guaiacóis.

Em contrapartida, os resultados obtidos por [Qu et al. \(2011\)](#) indicam maior participação de hidrocarbonetos leves na composição dos gases e baixos índices de compostos oxigenados pesados. Isso pode ser justificado pela menor participação de carbono na análise elementar que, para os autores, participa de 61% da composição da lignina, enquanto no presente estudo, corresponde a um pouco mais de 80%.

Para atingir a convergência dos resultados para a lignina, foi necessário ajustar para negativo o valor do calor de pirólise, indicando que a pirólise de uma biomassa lignocelulósica é uma reação exotérmica. Essa dificuldade de convergência de resultados também foi relatada por [Sharma, Ravi e Kohli \(2006\)](#), que verificaram a produção de alcatrão negativo que resultou em razões de CO_2 e H_2O diferentes da unidade. Apesar dessas dificuldades, o modelo foi validado comparando suas previsões com dados experimentais publicados sobre a composição dos produtos de pirólise para uma matéria-prima típica de biomassa.

A partir de cálculos utilizando a metodologia de [Sheng e Azevedo \(2002\)](#), é possível determinar a participação de celulose, hemicelulose e lignina na composição do caroço de açaí. Embora o caroço de açaí apresente as razões atômicas dentro dos parâmetros, a participação de matéria volátil da biomassa estudada está ligeiramente fora dos limites estabelecidos. Apesar disso, a metodologia continuou a ser utilizada devido à proximidade dos valores de referência.

Sabendo que o caroço de açaí possui 25,56% de celulose, 30,95% de hemicelulose e 43,49% de lignina na sua composição, é possível realizar uma média ponderada com esses valores e construir um quarto gráfico, conforme apresentado na Figura 15.

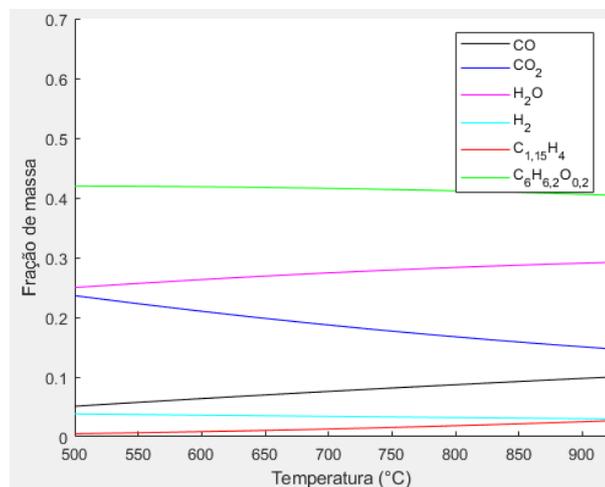


Figura 15 – Composição dos Gases X Temperatura - Superposição

Devido à alta participação de lignina na composição do caroço de açaí e considerando que a pirólise desse componente libera muitos compostos oxigenados pesados, esse comportamento influenciou os resultados obtidos pelo método de superposição.

Para efeito de comparação dos dois modelos, foi adotada a temperatura de referência de 850 °C. A Tabela 4 mostra a composição dos gases para o caroço de açaí, celulose, hemicelulose e lignina.

Tabela 4 – Composição para diferentes combustíveis (em %).

Combustível	CO	CO_2	H_2	H_2O	$C_{1,15}H_4$	$C_6H_{6,2}O_{0,2}$
Caroço de açaí	21,58	21,98	0,20	40,85	8,00	7,40
Celulose	12,82	13,06	0,00	54,56	4,75	14,80
Hemicelulose	20,19	20,57	1,28	45,50	7,49	4,97
Lignina	5,67	5,77	5,12	4,61	2,10	76,73

Analisando a Tabela 4, observa-se grande variação na composição dos gases entre os diferentes tipos de biomassa. A lignina, por exemplo, apresenta uma alta produção de compostos oxigenados pesados, enquanto a celulose e hemicelulose têm produção predominante de água. Essas diferenças podem ser atribuídas à variabilidade na estrutura molecular e na composição química dos diferentes combustíveis. O caroço de açaí apresenta uma composição de gases intermediária, com maior produção de água e monóxido de carbono em comparação com a celulose e hemicelulose, mas com menor produção de compostos oxigenados pesados em relação à lignina.

Para comparar os modelos de taxa única e superposição, foi elaborada a Tabela 5.

Tabela 5 – Composição para diferentes metodologias (em %).

Método	CO	CO_2	H_2	H_2O	$C_{1,15}H_4$	$C_6H_{6,2}O_{0,2}$
Taxa única	21,58	21,98	0,20	40,85	8,00	7,40
Superposição	11,99	12,24	2,62	30,03	4,45	38,69

Observando a Tabela 5, nota-se que o método de superposição resulta em uma menor produção de CO e CO_2 , mas uma maior produção de H_2 e compostos oxigenados pesados ($C_6H_{6,2}O_{0,2}$), em comparação com o método de taxa única. Essa disparidade pode ser explicada pela participação da lignina na composição do caroço de açaí, que apresenta alta produção de compostos oxigenados pesados. Além disso, a sensibilidade dos modelos é evidente, pois mudanças nos parâmetros e na composição inicial da biomassa podem levar a variações significativas nos resultados.

Os resultados do estudo de Rangel (2014) fornecem um ponto de comparação adicional. A produção de CO (19,70%) e CO_2 (14,50%) é intermediária entre os métodos de taxa única e superposição. A produção de H_2 é a mais alta dentre as metodologias,

com 9,60%. A quantidade de H_2O (15,40%) é significativamente menor em comparação aos outros métodos. A produção de hidrocarbonetos leves ($C_{1,15}H_4$) é a menor (2,80%), enquanto a produção de compostos oxigenados pesados ($C_6H_{6,2}O_{0,2}$) é comparável à do método de superposição, com 38,00%.

É importante destacar que o estudo realizado por Rangel (2014) utiliza muitos parâmetros derivados da madeira para realizar seus cálculos para o caroço de açaí, como poder calorífico inferior e propriedades do carvão vegetal obtido da madeira, entre outros. Essa prática pode introduzir discrepâncias nos resultados, dado que as propriedades específicas da biomassa do caroço de açaí diferem das propriedades da madeira.

Para efeito de comparação dos modelos considerando a variação da temperatura, foi elaborada a Figura 16, que apresenta lado a lado os gráficos com os resultados para os dois métodos: o gráfico da esquerda refere-se ao modelo de taxa única e o gráfico da direita ao modelo de superposição.

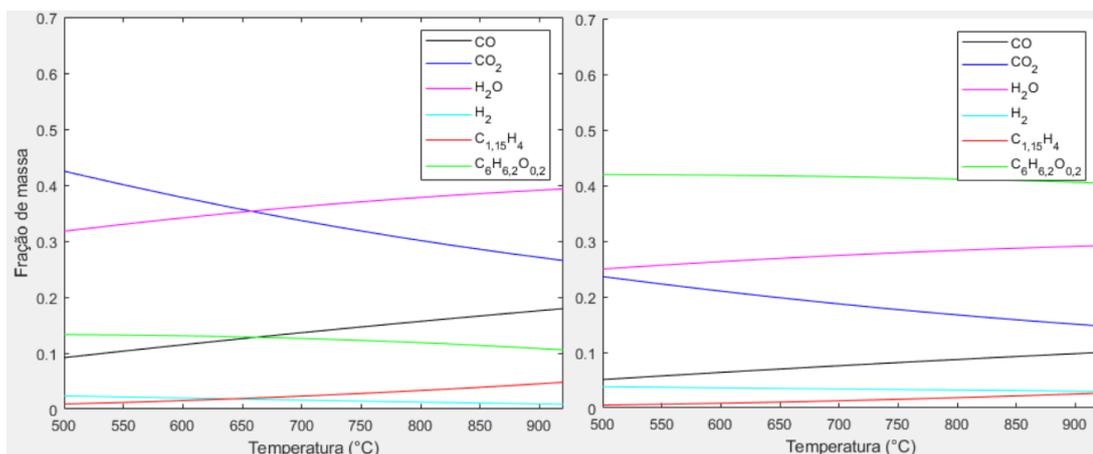


Figura 16 – Comparação dos resultados obtidos para Taxa Única e Superposição

Apesar dos métodos apresentarem participações diferentes dos gases para a mesma faixa de temperatura, é possível observar que a produção desses gases obedece as mesmas tendências. Ambos os métodos mostram que a produção de CO , H_2O e hidrocarbonetos leves aumenta com a elevação da temperatura, enquanto a produção de CO_2 e compostos oxigenados pesados diminui e a produção de H_2 permanece praticamente estável.

As diferenças dos resultados podem ser atribuídas à sensibilidade dos modelos às condições específicas de reação e à composição da biomassa utilizada. A participação da lignina na composição do caroço de açaí, que é conhecida por produzir altos níveis de compostos oxigenados pesados, pode ter contribuído para as disparidades observadas entre os resultados dos métodos.

Portanto, ao comparar as metodologias, é essencial considerar essas variações e entender que cada modelo pode ser mais adequado para condições específicas ou tipos de biomassa diferentes. Essa análise reforça a importância de selecionar o modelo de pirólise

apropriado com base nas características específicas da biomassa em estudo e nos objetivos do processo de conversão.

Neste capítulo, foram priorizadas as curvas de tendências de produção de gases em detrimento dos valores absolutos, devido à ausência de literatura que investigue a mesma biomassa em estudo. A maioria das pesquisas disponíveis aborda a pirólise da madeira que, embora possua propriedades semelhantes às do caroço de açaí, não permite uma comparação direta dos resultados absolutos. Até mesmo a composição dos gases emitidos na pirólise de diferentes espécies de madeira apresenta variações significativas. Portanto, não é apropriado realizar comparações diretas entre os resultados obtidos a partir do caroço de açaí e a partir da madeira.

6 Conclusão

Com intuito de compreender de maneira inicial o processo de pirólise da matéria, possibilitar a realização de simulações numéricas e de Dinâmica dos Fluidos Computacional mais condizentes com a realidade e colaborar para a discussão sobre fontes de energia renováveis e acessíveis, foram realizados cálculos para caracterizar os gases emitidos durante a pirólise do caroço de açaí.

Neste trabalho, foram utilizadas diferentes metodologias para a predição da composição dos gases gerados durante o processo de pirólise do caroço de açaí. A análise foi realizada considerando modelos de taxa única e superposição, bem como a variação de temperatura entre 500 e 920 °C, visando uma análise mais precisa e completa do processo.

O caroço de açaí apresenta uma composição química complexa, podendo resultar na liberação de gases que transcendem os elementos mensurados pelas metodologias adotadas. Além disso, identificou-se que o método é sensível aos valores encontrados na literatura, possuindo uma faixa restrita de aceitação. Nesses casos foi necessário alterar o parâmetro de entalpia do processo, valores que futuramente devem ser verificados em laboratório.

A pirólise do caroço de açaí, segundo o modelo de taxa única, revelou que a produção de gases como H_2O , CO e $C_{1,5}H_4$ aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a produção de CO_2 e $C_6H_{6,2}O_{0,2}$ diminui e a produção de H_2 manteve-se praticamente estável ao longo da faixa de temperatura analisada. A metodologia é sensível às variações dos parâmetros utilizados, como a entalpia de pirólise, o que evidencia a necessidade de utilizar valores experimentais específicos para a biomassa estudada.

O método de superposição, ao analisar separadamente os componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), mostrou diferenças significativas na produção de gases. A lignina, em particular, apresentou uma alta produção de hidrocarbonetos pesados, influenciando fortemente os resultados globais do método de superposição. A comparação entre os resultados dos modelos de taxa única e superposição demonstrou que, embora as proporções dos gases variem, ambos os métodos seguem tendências semelhantes em relação à variação da temperatura.

Os resultados obtidos foram comparados com estudos anteriores e as tendências observadas na produção de gases estão em concordância com a literatura, apesar das diferenças nas composições absolutas devido às propriedades específicas da biomassa do caroço de açaí. A sensibilidade dos modelos e as variações nos parâmetros e na composição inicial da biomassa explicam as diferenças encontradas nos resultados entre este estudo e os dados disponíveis na literatura.

Este estudo demonstra a importância de utilizar valores experimentais específicos da biomassa em análise para obter previsões mais precisas da composição dos gases gerados durante a pirólise. Os resultados indicam que, apesar das diferenças entre os modelos de taxa única e superposição, ambos podem ser úteis para prever tendências na produção de gases, dependendo do contexto e dos objetivos do estudo.

Como sugestão para trabalhos futuros coloca-se:

- Determinar experimentalmente valores de Ω_1 e Ω_2 para o caroço de açaí;
- Determinar experimentalmente a composição dos gases da pirólise do caroço de açaí;
- Calcular a participação de celulose, hemicelulose e lignina com um método adequado para os parâmetros do caroço de açaí.

Em resumo, o estudo apresentado contribui para a compreensão da pirólise do caroço de açaí, fornecendo uma base sólida para futuras investigações e aplicações no campo da conversão de biomassa em energia. Os métodos analisados, juntamente com a comparação com dados da literatura, reforçam a importância de um entendimento detalhado das propriedades da biomassa para processos de pirólise.

Referências

- ARENILLAS, A. et al. A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 58, p. 685–701, 2001. Citado na página 30.
- BASU, P. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Burlington: Elsevier, 2010. Citado na página 26.
- BELDEROK, H. J. M. Experimental investigation and modeling of the pyrolysis of biomass. 2007. Citado 3 vezes nas páginas 31, 33 e 34.
- BRASIL, A. et al. *Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão química*. [S.l.]: Universidade de Brasília, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 20, 27, 28 e 37.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. v. 38, p. 68–94, 2012. Citado na página 28.
- CASTRO, D. *Estudo do processo de pirólise de sementes de açaí (Euterpe oleracea Mart.) para produção de biocombustíveis*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 24, 27, 38 e 40.
- CHEN, T. et al. Pyrolysis simulation of thermally thick biomass particles based on a multistep kinetic scheme. *Energy & fuels*, ACS Publications, v. 34, n. 2, p. 1940–1957, 2020. Citado na página 47.
- COELHO, P. S.; PIERO, W. C. D. Gaseificação e caracterização da biomassa cavaco de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar pela análise imediata e análise do gás de síntese gerado. *Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Mecânica) – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória*, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.
- CORDEIRO, M. et al. Hidrólise enzimática do caroço de açaí (euterpe oleracea mart) para a produção de etanol. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 8, n. 1, 2019. Citado na página 24.
- COSTA, B.; ALTOÉ, L. Uma análise da biomassa como fonte de energia elétrica e investigação de suas tecnologias. v. 12, p. 100–117, 2022. Citado na página 23.
- CUNHA, F. A. da. *Modelo matemático para estudo de processos reativos de partículas de carvão e biomassa*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balanco Energético Nacional 2023. Relatório Síntese 2023*. [S.l.], 2023. Citado na página 19.
- GADIOU, R.; BOUZIDI, Y.; PRADO, G. The devolatilisation of millimetre sized coal particles at high heating rate: the influence of pressure on the structure and reactivity of the char. v. 81, n. 16, p. 2121–2130, 2002. Citado na página 27.

- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. São Paulo, v. 32, p. 582–587, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 35.
- GOMEZ, E. O. et al. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: *Encontro de Energia no Meio Rural*. [S.l.: s.n.], 2003. Citado na página 29.
- GREENHALF, C. et al. Sequential pyrolysis of willow src at low and high heating rates—implications for selective pyrolysis. *Fuel*, Elsevier, v. 93, p. 692–702, 2012. Citado na página 49.
- GRØNLI, M. G.; MELAAEN, M. C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 14, n. 4, p. 791–800, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- GUEDES, R.; LUNA, A.; TORRES, A. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. v. 129, p. 134–149, 2018. Citado na página 28.
- IBGE. *Produção de Açaí (cultivo)*. [S.l.], 2022. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/acai-cultivo/br>>. Citado na página 19.
- ION, I.; POPESCU, F.; ROLEA, G. A biomass pyrolysis model for cfd application. v. 111, p. 1811–1815, 2013. Citado na página 33.
- ISENMANN, A. F. *Operações unitárias na indústria química*. [S.l.: s.n.], 2012. ISBN 9788591305025. Citado na página 29.
- JORGENSEN, S. E.; FATH, B. D. *Encyclopedia of Ecology*. Amsterdã: Elsevier B.V., 2008. Citado na página 23.
- LI, X. et al. A detailed pyrolysis model for a thermally large biomass particle. *Fuel*, Elsevier, v. 278, p. 118397, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 30, 33 e 39.
- LU, H. et al. Comprehensive study of biomass particle combustion. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 22, n. 4, p. 2826–2839, 2008. Citado na página 32.
- LUCZYNSKI, M. Estudo da viabilidade econômica para a utilização da semente da euterpe oleracea mart. (açai) como recurso energético. *Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém*, 2008. Citado na página 20.
- MARAFON, A. et al. *Uso da Biomassa para Geração de Energia*. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. Citado na página 23.
- MOTA, S. *Craqueamento Termo-catalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, 2013. Citado na página 28.
- NOBRE, B. V. Alimentos nativos e tradicionais: explorando benefícios e desafios de sua produção/consumo em comunidade agroextrativista do município de santarém-pa. *Tese (Mestrado) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul*, 2022. Citado na página 24.
- OCHIENG, R. et al. Experimental and modeling studies of intermediate pyrolysis of wood in a laboratory-scale continuous feed retort reactor. *Bioresource Technology Reports*, Elsevier, v. 24, p. 101650, 2023. Citado 4 vezes nas páginas 32, 34, 39 e 46.

OLIVEIRA, L. Investigação das propriedades físico-químicas e térmicas do caroço de açaí euterpe oleracea para utilização na geração de bioenergia. *Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís*, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.

ONU. *Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil*. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br>>. Citado na página 20.

PANDEY, B. et al. Cfd analysis of biomass gasification using downdraft gasifier. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 44, p. 4107–4111, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 32, 35, 39 e 47.

QIAO, Y. et al. Valorization of vegetable waste via pyrolysis: thermal behavior, volatiles release, and products analysis from its extractives. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 34, n. 2, p. 1896–1907, 2020. Citado na página 26.

QU, T. et al. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 50, n. 18, p. 10424–10433, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 32, 47, 48 e 49.

RAGLAND, K. W.; BORMAN, G. L. *Combustion engineering*. USA: Mcgraw-Hill, 1998. Citado na página 31.

RAGLAND, K. W.; BRYDEN, K. M. *Combustion engineering*. Boca Raton: CRC press, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 38.

RANGEL, R. N. Modelagem, caracterização e simulação da pirólise do caroço de açaí. *Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília, Brasília*, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 32, 50 e 51.

REIS, L. B. dos; FADIGAS, E. A. A.; CARVALHO, C. E. *Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável*. Barueri: Manole, 2019. ISBN 9788520456828. Citado na página 19.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. Combustão e gasificação de biomassa sólida: Soluções energéticas para a amazônia. In: PROGRAMA LUZ PARA TODOS. [S.l.], 2008. Citado 5 vezes nas páginas 25, 26, 27, 37 e 38.

REZENDE, E. I. P. de. *Preparação e caracterização química e espectroscópica de "biochar" por pirólise de biomassa em baixa temperatura*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2013. Citado na página 28.

SANTOS, F. H. de Barbosa dos. Impacto das cinzas de resíduo de caroço-de-açaí no processo de co-combustão com carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado. *Tese (Mestrado) – Instituto de Tecnologia e Ciência-ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém*, 2023. Citado 3 vezes nas páginas 20, 29 e 40.

SHARMA, A.; RAVI, M.; KOHLI, S. Modelling product composition in slow pyrolysis of wood. v. 16, p. 1–11, 2006. Citado 7 vezes nas páginas 31, 33, 35, 42, 47, 48 e 49.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 29, n. 1, p. 407–414, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 31, 35, 43 e 49.

SILVA, T. F. e. Carvão de açaí: uma alternativa bioenergética. *Tese (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília*, 2021. Citado na página 38.

STRÖM, H.; THUNMAN, H. Cfd simulations of biofuel bed conversion: A submodel for the drying and devolatilization of thermally thick wood particles. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 160, n. 2, p. 417–431, 2013. Citado na página 30.

TADINI, C. C. et al. *Operações Unitárias na Indústria de Alimentos*. 1. ed. [S.l.]: LTC Editora, 2016. ISBN 9788521624141. Citado na página 29.

THUNMAN, H. *Biofuel Combustion*. [S.l.]: Chalmers University of Technology, 2004. Citado na página 39.

THUNMAN, H. et al. Composition of volatile gases and thermochemical properties of wood for modeling of fixed or fluidized beds. *Göteborg*, v. 15, p. 1488–1497, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 32, 39, 42 e 45.

WICKRAMAARACHCHI, W.; NARAYANA, M. Pyrolysis of single biomass particle using three-dimensional computational fluid dynamics modelling. *Renewable energy*, Elsevier, v. 146, p. 1153–1165, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.