

## **Efeito da temperatura de pirólise no rendimento e no índice de acidez do extrato pirolenhoso**

Lawrence Pires de Oliveira<sup>1</sup>, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro<sup>1</sup>, Eduardo Vinícius Vieira Varejão<sup>2</sup>, Iara Fontes Demuner<sup>1</sup>, Evanderson Luis Capelete Evangelista<sup>1</sup>, Dandara Paula da Silva Guimarães<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Florestal (DEF), Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa/MG, Brasil; <sup>2</sup> Departamento de Química (DEQ), Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa/MG, Brasil – lawrence.oliveira@ufv.br

**Resumo:** Recuperar extrato pirolenhoso permite agregar valor à cadeia produtiva do carvão vegetal. O objetivo desse estudo foi avaliar a influência da temperatura no rendimento e no índice de acidez do extrato pirolenhoso. O extrato pirolenhoso foi obtido por condensação dos gases gerados no processo de pirólise, em três faixas de temperatura (65 a 85°C, 85 a 150°C e acima de 150°C), carbonizando madeira de eucalipto em forno piloto de alvenaria similar ao do Sistema Forno-Fornalha do Projeto Siderurgia Sustentável, adaptado. O rendimento das fases de coleta (65 - 85°C), (85 - 150°C) e (>150°C) foram 3,41%; 5,38% e 1,37%, respectivamente. O índice de acidez reduziu com o incremento de temperatura, tendo para as respectivas fases, valor médio de 33,4; 29,73 e 28,47 mg KOH/g de amostra. Conclui-se que a fase 85 – 150°C proporciona o melhor rendimento e que o índice de acidez reduziu com o incremento da temperatura de pirólise.

**Palavras-chave:** Agroquímico natural, Biorrefinaria, Carvão vegetal

### **Effect of pyrolysis temperature on the yield and acid value of the pyroligneous extract**

**Abstract:** Recovering pyroligneous extract allows adding value to the charcoal production chain. The objective of this study was to evaluate the influence of temperature on the yield and acidity index of the pyroligneous extract. The pyroligneous extract was obtained by condensing the gases generated in the pyrolysis process, in three temperature ranges (65 to 85°C, 85 to 150°C and above 150°C), carbonizing eucalyptus wood in a masonry pilot kiln similar to that of the Kiln-Furnace System of Projeto Siderurgia Sustentável, adapted. The yield of the collection phases (65 - 85°C), (85 - 150°C) and (>150°C) were 3,41%; 5,38% and 1,37%, respectively. The acidity index reduced with increasing temperature, having an average value of 33,4; 29,73 and 28,47 mg KOH/g of sample for the respective phases. It is concluded that the 85 – 150°C phase provides the best yield and that the acidity index reduced with the increase in pyrolysis temperature.

**Keywords:** Natural agrochemical, Biorefinery, Charcoal

## **1. INTRODUÇÃO**

O Brasil é o maior produtor de carvão vegetal para fins industriais, sendo responsável por 13% da produção mundial, com uma produção de 7,6 milhões de

toneladas no ano de 2022 (FAO, 2024). Durante o processo de carbonização, cerca de 34% da madeira é convertida em carvão vegetal e o restante é transformado em gases condensáveis e não condensáveis (Massuque *et al.*, 2023). Os rendimentos dos produtos dependem da matéria-prima utilizada, variáveis do processo como temperatura de carbonização, taxa de aquecimento, pressão, tipo de forno e método de controle da temperatura (Pereira *et al.*, 2022).

O extrato pirolenhoso, fração aquosa do gás condensável, é uma mistura de compostos ácidos, fenóis, cetonas, aldeídos e álcoois. O uso do extrato pirolenhoso na agricultura tem sido investigado por diferentes pesquisadores dessa área, que tem como objetivo a busca por agroquímicos de origem natural (Fedeli *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2024). Vários benefícios como aumento da produtividade de culturas, melhoria da qualidade do solo e controle de pragas e plantas daninhas já foram relatados (Cândido *et al.*, 2023).

A aplicação foliar do extrato pirolenhoso melhora o aspecto das folhas das plantas, além de promover o aumento do teor de clorofila, o que favorece a fotossíntese e a produção de açúcares e aminoácidos (Grewal *et al.*, 2018). As atividades biológicas do extrato pirolenhoso dependem da sua composição química. A atividade antifúngica, por exemplo, se correlacionou com o índice de acidez do extrato pirolenhoso, em que fungos *Trametes versicolor* e *Fomitopsis palustres* foram combatidos por extrato pirolenhoso (Oramahi; Yoshimura, 2013).

O mercado mundial de extrato pirolenhoso foi avaliado em US\$ 5,15 milhões em 2021, com previsão de crescimento de 7,3% de 2022 a 2030. O mercado global foi estudado na América do Norte, Europa, região Ásia-Pacífico e LAMEA. O maior contribuinte de receita é a região Ásia-Pacífico, com crescimento a um CAGR de 7,9% durante o período de previsão (Straits Research, 2024).

A coleta do extrato pirolenhoso, além de contribuir para a qualidade do ar, permite a agregação de valor ao processo produtivo do carvão vegetal. No entanto, as temperaturas ideais para coleta do extrato pirolenhoso em escala industrial ainda não estão totalmente consolidadas e pouco se sabe sobre a influência da temperatura na qualidade do extrato pirolenhoso.

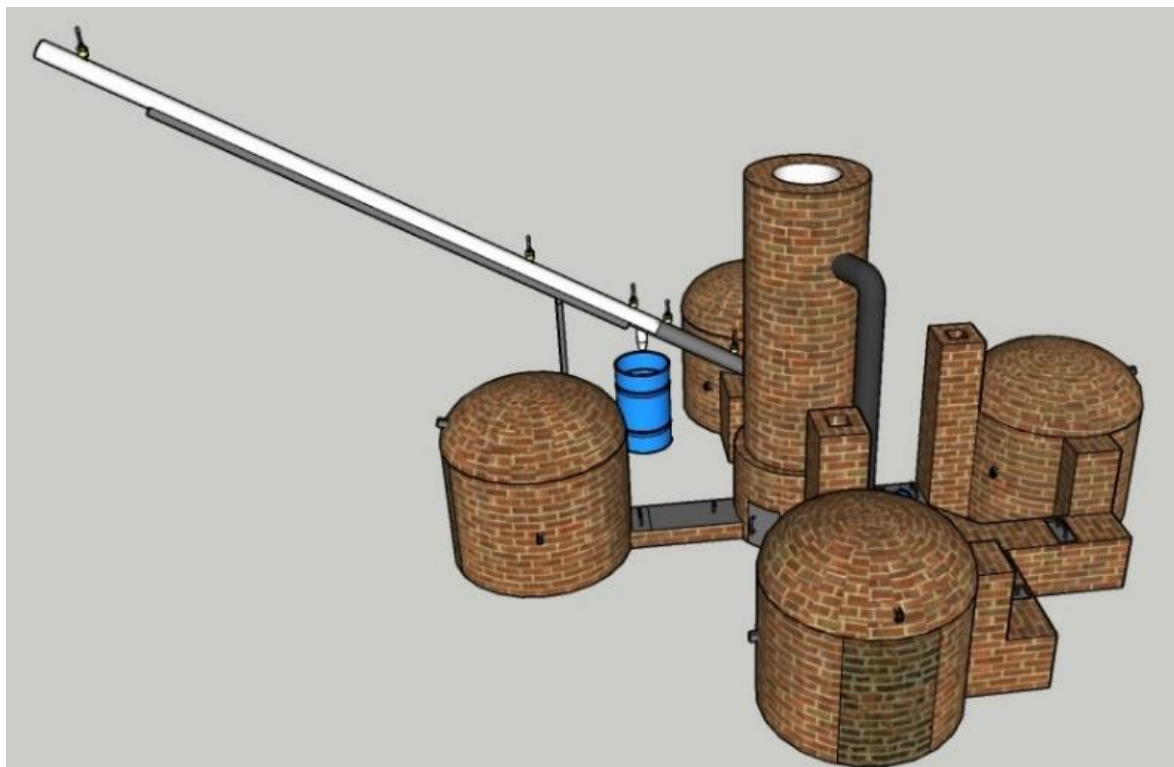
Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi obter o extrato pirolenhoso, por meio da carbonização da madeira de eucalipto, em diferentes fases de temperatura de pirólise, e avaliar a influência da temperatura no rendimento e no índice de acidez.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A madeira do clone comercial I144 (Híbrido espontâneo de *Eucalyptus urophylla*), com 7 anos de idade, foi obtida de um plantio localizado na região de Viçosa, Minas Gerais. Foram utilizadas toras de madeira com diâmetro variando de 9 cm a 20 cm e comprimento médio de 1 m, de acordo com a altura da parede do forno. Três centros de classes de diâmetro foram definidos (10,5, 14,5 e 18,5 cm), com amplitude de  $\pm 1,5$  cm, com finalidade de homogeneização da carga de madeira enfiada. A madeira foi enfiada com  $\pm 35\%$  de teor de umidade, base seca.

Para a realização das carbonizações e recuperação do extrato pirolenhoso, foi utilizado o Sistema Fornos-Fornalha, escala piloto, com capacidade volumétrica reduzida, acomodando aproximadamente  $1\text{m}^3$  de madeira, conforme descrito por Siqueira (2021). Ao Sistema Fornos-Fornalha foi adaptado o sistema de condensação de gases para extração e coleta do extrato pirolenhoso em um forno (Figura 1). O sistema de recuperação do extrato pirolenhoso é composto por tubulação metálica, tubulação em PVC, coletor, hastes de sustentação e sistema de monitoramento de temperatura, constituído por 5 termopares dispostos ao longo da tubulação. O sistema foi acoplado na lateral da chaminé do forno, à 23 cm de altura, fazendo um ângulo de  $30^\circ$  de inclinação, em relação ao solo, iniciando-se a instalação com a tubulação metálica.

**Figura 1:** Sistema de recuperação de gases condensáveis adaptado ao sistema fornos-fornalha



Logo no início da tubulação em PVC (Figura 1), foi feita uma abertura de 6 cm x 3 cm para a coleta do extrato pirolenhoso. A obtenção deste ocorreu a partir do princípio da liquefação devido à perda de temperatura dos gases ao longo da tubulação e por ação da gravidade e inclinação da tubulação, que direcionou a fração condensável para a abertura de coleta. Ao longo do recuperador de extrato pirolenhoso foram inseridos cinco tubos metálicos de 60 mm de altura e 20 mm de diâmetro interno para a inserção de termopares tipo “K”, visando o monitoramento da temperatura dos gases ao longo do recuperador de extrato pirolenhoso.

Antes da realização da ignição, o forno foi conectado ao queimador central para que, durante as horas iniciais da carbonização, os gases gerados fossem transportados para a câmara de combustão por meio de um duto de alvenaria. Foi inserido um termopar tipo K neste duto, à 15 cm da chaminé do forno, para monitorar a temperatura de saída dos gases do forno para o queimador. Foi realizada a ignição do queimador, utilizando-se resíduos lignocelulósicos como fonte de combustível auxiliar. Em seguida, foi realizada a ignição do forno na abertura localizada na parte superior da porta, utilizando-se resíduos lignocelulósicos.

Com o avanço da frente de carbonização, realizou-se o fechamento dos controladores de ar e condução do processo de acordo com a curva teórica de

carbonização ajustada a partir de testes para madeira de *Eucalyptus* sp., descrita por Siqueira (2021). O processo de carbonização foi realizado monitorando-se a temperatura do forno, abrindo e fechando os controladores de ar, além de controlar a saída de gases do forno por meio da válvula borboleta. O término da carbonização foi determinado pela chegada da frente de carbonização, visível pela presença de brasas incandescentes, nos últimos controladores de ar, localizados na parte inferior de trás do forno, mais próximos à saída de gases do forno.

O início da recuperação dos gases condensáveis do forno de carbonização para obtenção do extrato pirolenhoso, teve início quando o termopar inserido no duto entre o forno e o queimador registrou a temperatura de aproximadamente 65°C. Neste momento, o sistema de recuperação do extrato pirolenhoso foi acoplado, na lateral da chaminé do forno e o fluxo de gases para o queimador foi interrompido e desviado para exaustão dos gases da carbonização por meio da tubulação de condensação dos gases. Foi realizada a coleta de extrato pirolenhoso em três fases de temperatura dos gases da carbonização, sendo elas a fase 1 (65 a 85°C), fase 2 (85 a 150°C) e fase 3 (acima de 150°C). Utilizou-se como referência a temperatura dos gases ao sair do forno de carbonização, obtida por meio do primeiro termopar, inserido na tubulação metálica, à 12 cm de distância do início da mesma.

Para cada fase de temperatura, o extrato pirolenhoso foi recolhido em galões de plástico, com massa conhecida e volume conhecidos. Após 24h, os galões foram pesados para determinar a massa e o rendimento gravimétrico em gases condensáveis. Após o resfriamento do forno, foi realizada a abertura da porta para o retirar o carvão vegetal. Durante o descarregamento, o carvão vegetal com granulometria inferior a 9,5 mm (finos) foi separado por peneiramento e pesado. A madeira parcialmente carbonizada (atiços) foi separada manualmente e posteriormente pesada. As massas de carvão vegetal, atiços, finos e extrato pirolenhoso foram determinadas e os rendimentos gravimétricos calculados em relação a massa de madeira seca.

Após 24 horas da obtenção, os extratos pirolenhosos brutos foram transferidos dos galões originais para frascos de polietileno. O alcatrão insolúvel ficou aderido às paredes e aos fundos dos galões de origem. Dos extratos pirolenhosos puros, foram retiradas alíquotas para análises do índice de acidez. O índice de acidez dos extratos pirolenhosos foi determinado em triplicata por titulação potenciométrica, utilizando o



medidor de pH da marca Digimed e solução padronizada de NaOH na concentração de 0,1mol/L, sendo o ponto final detectado pelo método da derivada primeira.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 *Rendimento em produtos*

A coleta dos gases condensáveis teve início quando já havia decorridos 21 horas de carbonização. A fase 1, fase 2 e fase 3 de coleta tiveram duração de 10,5; 15 e 11 horas, respectivamente. Os dados referentes ao rendimento dos produtos gerados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Produtos obtidos no processo de carbonização da madeira de *Eucalyptus urophylla*

Produtos	Rendimento (%)
Carvão Vegetal	29,92
Atiço	5,70
Finos (<10mm)	1,18
Gases condensáveis	10,36
Fase 1 de coleta (65-85°C)	3,41
Fase 2 de coleta (85-150°C)	5,58
Fase 3 de coleta (>150°C)	1,37

O rendimento total de gases condensáveis foi de 10,36%. De acordo com Schnitzer (2009), em um processo de carbonização com coleta de gases condensáveis por resfriamento ao ar, em que é utilizada tubulação vertical, similar à utilizada no presente experimento, é gerado como produto 25% de carvão vegetal e cerca de 8% de extrato pirolenhoso bruto. Pesenti (2021), utilizando sistema similar ao do presente experimento, para coleta do extrato pirolenhoso de *Eucalyptus grandis*, coletando a fração referente a fase térmica de 86 a 160°C, obteve 4,19% de rendimento em gases condensáveis, valor comparável a fase 2 do presente experimento (5,58%). A relação rendimento/hora em extrato pirolenhoso da primeira, segunda e terceira fase foi 0,32; 0,37 e 0,12, respectivamente.

#### 3.2 *Índice de acidez*

Os dados referentes ao índice de acidez dos extratos pirolenhosos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Índice de acidez dos extratos pirolenhosos em função da temperatura de coleta

Fase de coleta	Índice de acidez (mg KOH/g de amostra)	Desvio padrão
1 (65-85°C)	33,40	0,17
2 (85-150°C)	29,73	0,35
3 (>150°C)	28,47	0,31

O índice de acidez diminuiu com o aumento da fase de temperatura de coleta. Tendências semelhantes foram observadas por Wu *et al.* (2015), ao pirolisar diferentes biomassas em diferentes temperaturas. Os principais ácidos encontrados pelos autores foram o ácido acético e o propiônico, com variações de 4,03-10,19% e 1,03-2,42%, respectivamente, no extrato pirolenhoso refinado.

Park *et al.* (2017) verificaram que 54% dos ácidos tituláveis da fração aquosa do bio-óleo provém do ácido acético, enquanto 27% são devidos ao ácido propiônico. O ácido acético é derivado principalmente da degradação dos grupos acetil ligados as xilanas, sendo que a sua dissociação pode ocorrer em temperaturas inferiores a 300°C (Wang *et al.*, 2013), o que explica a maior acidez dos extratos pirolenhosos em baixas temperaturas. A instabilidade térmica das hemiceluloses se deve ao seu baixo peso molecular e sua estrutura amorfa e ramificada (Zong *et al.* 2020).

#### 4. CONCLUSÃO

O extrato pirolenhoso foi obtido em 3 diferentes fases de temperatura de pirólise e a melhor fase para se obter o maior rendimento em extrato pirolenhoso foi a fase 2 de coleta (85 a 150°C), que proporcionou rendimento de 5,38%, equivalente a 0,37% de rendimento de gases condensáveis por hora de coleta. O índice de acidez dos extratos pirolenhosos reduziu de forma progressiva com o aumento da temperatura de pirólise.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Universidade Federal de Viçosa (UFV) ao Laboratório de Painéis e Energia da

Madeira (LAPEM), à Sociedade de Investigações Florestais (SIF) e à EMBRAPA Fibras Florestais.

## 6. REFERÊNCIAS

CÂNDIDO, N. R.; PASA, V. M. D.; DE OLIVEIRA VILELA, A. *et al.* Understanding the multifunctionality of pyroligneous acid from waste biomass and the potential applications in agriculture. **Science of The Total Environment**, v. 881, p. 163519, 2023.

FEDELI, R.; VANNINI, A.; GRATTACASO, M. *et al.* Wood distillate (pyroligneous acid) boosts nutritional traits of potato tubers. **Annals of Applied Biology**, v. 183, n. 2, p. 135-140, 2023.

FERREIRA, A. D. S.; MENDONÇA, V.; RIBEIRO, J. E. D. S. *et al.* Extrato pirolenhoso como atenuador do estresse salino em girassol BRS 323. *Revista Caatinga*, v. 37, p. e12302, 2024.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS — FAO. FAO STAT. Forestry Production and Trade. 2022. Accessed in 2024, Apr. 23. Available in: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>

GREWAL, A.; ABBEY, L.; GUNUPURU, L. R. Production, prospects and potential application of pyroligneous acid in agriculture. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 135, p. 152-159, 2018.

MASSUQUE, J.; LIMA, M. D. R.; DA SILVA, P. H. M. *et al.* Potential of charcoal from non-commercial *Corymbia* and *Eucalyptus* wood for use in the steel industry. **Renewable Energy**, v. 211, p. 179-187, 2023.

ORAMAHI, H. A.; YOSHIMURA, T. Antifungal and antitermitic activities of wood vinegar from *Vitex pubescens* Vahl. **Journal of wood science**, v. 59, p. 344-350, 2013.

PEREIRA, E. G.; SIQUEIRA, H. F.; MAGALHAES, M. A. *et al.* Potential use of wood pyrolysis coproducts: A review. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 41, n. 1, p. e13705, 2022.

PARK, L. K.; LIU, J.; YIACOUMI, S. *et al.* Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil. **Fuel**, v. 200, p. 171-181, 2017.

PESENTI, Mariane Carolina. **Caracterização química do extrato pirolenhoso obtido a partir de *Eucalyptus grandis* e testes alelopáticos da fração destilada**. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

RIVAS-GARCIA, T.; ESPINOSA-CALDERÓN, A.; HERNÁNDEZ-VÁZQUEZ, B. *et al.* Overview of environmental and health effects related to glyphosate usage. **Sustainability**, v. 14, n. 11, p. 6868, 2022.



SCHNITZER, Jenniffer Aparecida. **Extrato pirolenhoso no cultivo de orquídeas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SIQUEIRA, Humberto Fauller. **Aproveitamento dos gases da carbonização para secagem da madeira e produção de carvão vegetal**. 2021. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2021.

STRAITS RESEARCH. Wood Vinegar Market. Disponível em: <https://straitsresearch.com/report/wood-vinegar-market>. Acessado em: 14 de maio de 2024.

WANG, S.; RU, B.; LIN, H. *et al.* Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles. **Bioresource technology**, v. 143, p. 378-383, 2013.

WU, Q.; ZHANG, S.; HOU, B. *et al.* Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process. **Bioresource technology**, v. 179, p. 98-103, 2015.

ZONG, P.; JIANG, Y.; TIAN, Y. *et al.* Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil. **Energy conversion and management**, v. 216, p. 112777, 2020.