



PIRÓLISE LENTA DE CASCA DE CACAU

Palavras-Chave: Biochar, Bioenergia, Cacaucultura

Autores/as:

**ANA PAULA FERREIRA DA SILVA [FEAGRI/UNICAMP]
DANDARA KYANDA MOREIRA [FEAGRI/UNICAMP]
DERIK CALEU DOS SANTOS SILVA [FEAGRI/UNICAMP]
GABRIEL VINICIUS DE SOUZA [FEAGRI/UNICAMP]
WANESSA ADRIELLY LISBOA MADUREIRA DE MELO [FEAGRI/UNICAMP]
PÂMELA SANTAGUITA BETIN (monitora) [FEAGRI/UNICAMP]
TZYU SHYUAN YANG (monitora) [FEAGRI/UNICAMP]
Prof. Dr. DANIEL ALBIERO (coautor) [FEAGRI/UNICAMP]
Prof^ª Dr^ª JULIANA APARECIDA FRACAROLLI (orientadora) [FEAGRI/UNICAMP]
Prof. Dr. WALDIR BIZZO (orientador) [FEM/UNICAMP]**

INTRODUÇÃO:

O Cacau é de origem Amazônica, mas hoje, a região com o maior cultivo encontra-se no sul da Bahia (SENAR, 2018). As principais aplicações e utilizações de cacau no dia-a-dia são: extração de pectina da casca para produção de doces, ração animal, sucos, fertilizantes orgânicos, cosméticos; e das sementes, pó, licor e manteiga de cacau (MORORÓ, 2012). Com a produção do cacau gera-se uma grande quantidade de resíduos vegetais, parte deste montante é reaproveitada, visto que novas tecnologias vem estimulando a redução e a total utilização dos mesmos, denominado biomassa residual (GONZALES et al., 2013).

No entanto, o acúmulo dos resíduos agrícolas não aproveitados gera dano ao meio ambiente e prejuízo de recursos significativos para o problema de reciclagem e conservação da biomassa (GONZALES et al., 2013). Neste contexto, a pirólise se apresenta como uma ótima alternativa para a conversão dos resíduos agrícolas em bioenergia, fornecendo como produto biocombustíveis gás de síntese, biocarvão e bio-óleo, sendo uma técnica de deterioração da matéria por meio de energia térmica, consistindo na decomposição química da biomassa residual através de calor, ausência de oxigênio e temperatura elevada. O processo endotérmico utiliza uma fonte externa de energia, aquecendo a matéria sem que haja combustão dos resíduos, logo, não emite gases tóxicos para o meio ambiente (VERHEIJEN et al., 2010).

Diante do apresentado, o objetivo deste trabalho é realizar uma revisão bibliográfica da pirólise da cacau que tem grande potencial para ser explorado como fonte energética no Brasil, apresentando o seu processo, produtos e possíveis aplicações.

METODOLOGIA:

A pesquisa foi realizada a partir da aplicação do conceito de Revisão Sistemática que é um método científico para busca e análise de artigos de uma determinada área da ciência. É utilizada em pesquisas na medicina, psicologia e ciências sociais, onde há grandes massas de dados e fontes de informações (CONFORTO, AMARAL & SILVA, 2011).

As revisões sistemáticas são consideradas estudos secundários, que têm nos estudos primários sua fonte de dados. Entende-se por estudos primários os artigos científicos que relatam os resultados de pesquisa em primeira mão. Outros delineamentos utilizados são os estudos de avaliação econômica e os qualitativos. Quando se verifica que os estudos primários incluídos em revisão sistemática seguem procedimentos homogêneos, os seus resultados são combinados, utilizando-se técnicas de metanálise (GALVÃO &

PEREIRA, 2014). Os métodos para elaboração de revisões sistemáticas prevêem as etapas disponíveis no fluxograma (Figura 1).

O levantamento foi realizado nas bases de dados: Google Acadêmico, Science Direct e Scielo. As palavras-chaves utilizadas foram: Pirólise, Pirólise Lenta, Cacau, Biochar e Biomassa, em português e inglês, não sendo limitado o período (anos) para a busca.

Os artigos selecionados foram registrados em uma planilha eletrônica contendo: título, nome dos autores, ano de publicação, idioma, localidade, palavra-chave, período de realização, base de dados e resumo.

Após a seleção dos trabalhos foi realizado o levantamento dos dados referentes à caracterização física (poder calorífico, massa específica real, massa específica aparente, esfericidade, pH, tamanho, área de superfície, etc), caracterização mineral (% de K, Mg, Ca, S, P, Si, Cl, Al, Ti, Ni, Zn, Rb, Fe, Mn, Sr, Mo, Cr, etc), caracterização química elementar (% de C, H, N, S, O e Cl), caracterização química composição imediata (teor de umidade, cinzas, voláteis, carbono fixo), caracterização química estrutural (teor de extrativos, lignina, hemicelulose, celulose e pectina) e rendimento (% de bio-óleo, carvão e gás).

A partir dos dados levantados realizou-se a comparação do biochar com carvões provenientes de outras biomassas quanto ao seu poder calorífico e utilização como fonte energética. Além disso, comparou-se os dados mais relevantes da caracterização do biochar com biofertilizantes comerciais e as normativas do SISLEGIS (Sistema de Consulta a Legislação) na seção de Fertilizantes e Condicionadores de Solo, discutindo suas potencialidades de aplicação na agricultura.

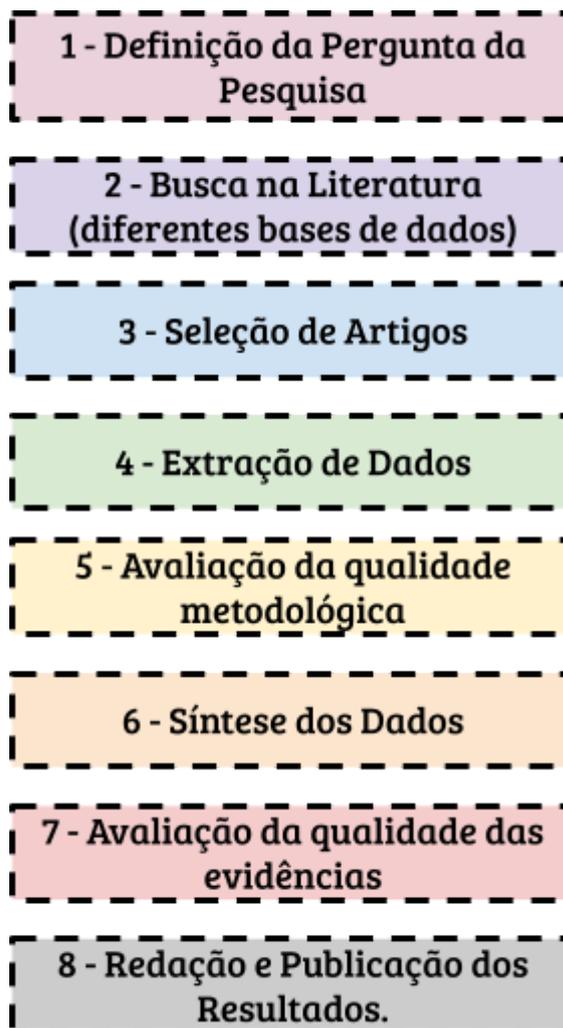


Figura 1: Etapas para elaboração da revisão sistemática (Adaptado de GALVÃO & PEREIRA, 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Como resultado da Revisão Sistemática foram encontrados e selecionados 40 trabalhos científicos, dentre eles: 1 tese, 4 dissertações e 35 artigos, datados entre os anos de 1989 e 2021. Dentre as bases de dados utilizadas o Google Acadêmico apresentou mais resultados quantitativos, sendo responsável por 57,5% dos resultados (23 trabalhos), seguido pelo Science Direct com 32,5% (13 trabalhos) e Scielo por último com 10% (4 trabalhos). Da totalidade de trabalhos encontrados sobre uso de resíduos de cacau na pirólise, cerca de 83% estão em inglês e 17% estão em português, sendo o Brasil o país que mais publicou pesquisas relacionadas ao assunto.

A partir das revisões, é possível notar que o ramo do presente projeto ainda é pouco explorado, porém vem crescendo o número de pesquisas sobre o reaproveitamento dos resíduos de cacau nos últimos 10 anos, sendo um forte indicativo da importância de estudo nesta área.

A produção do carvão vegetal é favorecida, quantitativa e qualitativamente no processo de pirólise lenta (baixa temperatura ~400°C e tempo de residência longo) em comparação à pirólise rápida que favorece

a produção e qualidade do bio-óleo (temperaturas mais altas e tempo de residência curto) (LEHMANN et al., 2009), e portanto, os fatores operacionais de produção como tempo de residência, temperatura, taxa de aquecimento, tipo de reator, tamanho das partículas, composição da biomassa, entre outros, interferem na qualidade dos produtos gerados (GUEDES, LUNA & TORRES, 2018). Tendo em vista que cada pesquisa selecionada operou sob diferentes condições experimentais, obtemos no levantamento uma faixa de valores para cada parâmetro, sendo os principais comentados e comparados com outras biomassas e produtos a seguir.

Sobre a análise dos dados levantados da literatura referentes ao biochar, sendo este definido por LEHMANN et al. (2009) como *“um material carbonáceo de granulosidade fina com elevado teor de carbono orgânico e largamente resistente à decomposição (mineralização). É produzido pela pirólise de resíduos de biomassa e recebe esta designação quando é produzido especificamente para a aplicação ao solo com a função de gestão ambiental ou agrônômica”*, é desejado que o mesmo tenha dentre suas características: altos teores de nutrientes/compostos minerais (ex: fósforo, potássio, magnésio, silício, etc), alta porosidade, pH alcalino, alto teor de carbono fixo, etc (COLANTONI et al., 2016; FERJANI et al., 2019; MENA, 2014; PEHLIVAN et al., 2017).

Para avaliarmos o potencial de uma biomassa para a geração e produção de energia é necessário conhecermos suas características químicas e térmicas, sendo as principais: a composição imediata (umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) e poder calorífico (CORTEZ et al., 2008).

Sabe-se que quanto maior a umidade, mais energia é consumida para realizar a vaporização, o que gera queda da qualidade e eficiência da produção do biocombustível (GARCIA et al., 2014), sendo necessário assim, para processos de conversão energética, que o teor da umidade esteja abaixo de 50% (MCKENDRY, 2002). Os materiais voláteis referem-se a quantidade de matéria que é convertida em vapor quando colocados em altas temperaturas e na ausência de oxigênio, sendo que quanto maior seu valor maior é a produção de bio-óleo e menor é a fração de sólidos e de gás (DUKU, 2014), pois há maior reatividade do processo de combustão (GARCIA et al., 2014). As cinzas, por sua vez, são os resíduos restantes da biomassa após a combustão completa indicando que há grande quantidade de compostos inorgânicos como minerais e metais e, quanto maior seu valor, maior é o custo do processo ou do recolhimento, por ser resistente à transferência de calor e dificultar a conversão energética (TITIOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013). Por fim, o carbono fixo é a quantidade de carbono restante após a retirada do material volátil, cinzas e umidade, sendo considerado o carbono mais estável, e quanto maior é a sua quantidade, maior é facilidade no processo de conversão e menor tempo de residência para atingir a combustão completa (GARCIA et al., 2014). O biochar do cacau apresentou valor médio de teor de umidade baixo (7,46%), possuindo assim, potencial para conversão de energia. Além disso, apresentou material volátil na média de 65,5%, carbono fixo de 20,54% e baixo teor de cinzas (11,94%), dessa forma, podemos concluir que há uma grande quantidade de compostos orgânicos na biomassa do cacau, podendo assim ser utilizado como um agente de melhoramento do solo na agricultura.

Além disso, analisando os dados observamos que o biochar do cacau apresentou valores de poder calorífico superior variando entre 15,9 e 25,27 MJ/kg, valores similares aos de outras biomassas como sabugo de milho (18,35 MJ/kg) (SILVA, CARDOSO SOBRINHO & SAIKI, 2004), eucalipto (19,68 a 22,19 MJ/kg) (JENKINS, 1990) e casca de coco (18,67 MJ/kg) (PADILLA, et al., 2018), estando dentro do desejado, sabendo que o mesmo indica o potencial da biomassa como fonte de energia e deve estar no intervalo de 12 a 21 MJ/kg (TITIOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013), indicando a potencialidade do mesmo como fonte energética.

A caracterização química mineral consiste no estudo da composição química e mineral da matéria, como Fe (Ferro), de K (Potássio) ou de Mg (Magnésio), por exemplo, e sua importância varia de acordo com interesse no produto gerado e na sua aplicação. No caso do biochar proveniente da casca de cacau, a caracterização trata da composição do mesmo e analisa se os minerais presentes se adequam aos parâmetros de um biofertilizante, isto é, se há propriedades para o crescimento e desenvolvimento de uma planta (NÓBREGA, 2011).

Observamos que os dados do biochar de casca de cacau coletados da literatura variam bastante (Tabela 1), como exemplo os valores de potássio (2,68-8,08%), fósforo (0,11-0,95%), nitrogênio (0,51-4,28%), etc, justamente por terem sido produzidos sob diferentes parâmetros operacionais, sendo importante a adequação destes parâmetros no processo de pirólise conforme as características desejadas do seu produto final. Segundo o SISLEGIS (Sistema de Consulta à Legislação), que regulamenta fertilizantes orgânicos e biofertilizantes destinados à agricultura, os teores mínimos dos nutrientes presentes nos fertilizantes devem ser: potássio (>1%), fósforo (>1%), nitrogênio (>1%), magnésio (>1%), cálcio (>1%), enxofre (>1%), níquel (>0,005%), selênio (>0,003%), silício (>0,05%), zinco (>0,1%), ferro (>0,02%), manganês (>0,02%), cobre (>0,02%), molibdênio (>0,005%), boro (>0,01%), cloro (>0,1%) e cobalto (>0,005%).

Dessa forma, temos que a média dos dados de potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, cobre e nitrogênio cumprem as exigências da Instrução Normativa nº61, de 8 de julho de 2020 do SISLEGIS. Entretanto, os valores de enxofre, fósforo, zinco e molibdênio estão abaixo do mínimo necessário. Analisando os teores dos biofertilizantes comerciais temos valores variando de acordo com as marcas, como por exemplo, o potássio (10-12%), magnésio (1,0-5,4%), cálcio (0,5-21%), enxofre (4-13%), fósforo (5-20%), etc., notamos que os mesmos também não conseguem cumprir os requisitos mínimos do SISLEGIS em todos os componentes individuais do fertilizante.

Por sua vez, o Artigo 9 b) 4. do SISLEGIS afirma que para as misturas exclusivas de macronutrientes secundários (Cálcio, Magnésio e Enxofre) com micronutrientes (Boro, Cloro, Cobalto, Cobre, Ferro, Manganês, Molibdênio, Níquel, Selênio, Silício e Zinco), como seria o biochar e os biofertilizantes aqui analisados, o somatório mínimo dos nutrientes deve ser igual a 5% (cinco por cento). Nesse contexto, conforme os dados apresentados na Tabela 1, tanto o biochar do cacau como os biofertilizantes comerciais selecionados, possuem tanto macronutrientes secundários quanto micronutrientes que quando somados ultrapassam os 5%, estando assim dentro das normas de comercialização do SISLEGIS, concluindo-se que o biochar de cacau apresenta potencial para se tornar um fertilizante que poderá ser comercializado e aplicado na agricultura.

Parâmetro	Biochar de Cacau*	VitaPlan ¹	Yes, we grow Nutrição Basic ²	Nutri Plantas ³	Forth Flores Tecnutri ⁴	Forth Hortaliças ⁵	Forth Frutas ⁶	Forth Plantio Tecnutri ⁷
Potássio (%)	2,680 ~ 8,080	12	-	10	12	15	15	-
Magnésio (%)	0,020 ~ 2,240	-	5,4	-	2	1	1	0,6
Cálcio (%)	0,240 ~ 1,660	6	0,5	9	2	1	1	21
Enxofre (%)	0,160 ~ 0,250	5	-	7	7	13	13	4
Fósforo (%)	0,110 ~ 1,950	20	-	15	18	5	5	12
Zinco (%)	0,004 ~ 0,04	0,5	8,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,18
Ferro (%)	0,003 ~ 0,210	-	3	-	1	0,2	0,2	0,2
Manganês (%)	0,002 ~ 0,020	1	3,1	0,1	0,1	0,1	0,08	0,1
Cobre (%)	0,001 ~ 0,020	0,2	3,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07
Molibdênio (%)	0,001	0,1	0,03	-	0,005	0,005	0,005	0,005
Nitrogênio (%)	0,510 ~ 4,280	10	-	2	-	-	12	-

*Vários autores levantados na revisão bibliográfica.

Tabela 1: Dados da caracterização de biochar de cacau originados da pirólise coletados na literatura e especificações de biofertilizantes comerciais.

Por fim, sobre o sequestro de carbono, as pesquisas apontam para o biochar um potencial global na escala de bilhões de toneladas (109 t/ano) no espaço de 30 anos (LEHMANN et al., 2009) e em relação ao biochar de cacau esse tem um poder de captação de 45,13 mg/g (NAJAFABADI, OZALP & DAVIS, 2020) valores similares às biomassas de madeira (59 mg/g) (SHAHKARAMI et al., 2015), palha de soja (45 mg/g)

(ZHANG et al., 2016), algodão (38 mg/g) (ZHANG et al., 2014), e superior a biomassas como serragem (19,7 mg/g) (MADZAKI et al., 2016), apresentando assim mais benefícios quando aplicado ao solo.

CONCLUSÕES:

Considerando os dados levantados na literatura sobre o biochar do cacau em comparação com os biofertilizantes comerciais e seguindo as normativas do SISLEGIS, concluímos que o Biochar do cacau possui potencial de uso como biofertilizante, podendo contribuir também com o sequestro de carbono. Além disso, a casca de cacau como biomassa residual apresenta potencial para conversão energética levando em conta seu baixo teor de cinzas e umidade, e poder calorífico dentro do desejado para fontes energéticas.

O projeto do PIBIC-EM nos proporcionou tanto conhecimento quanto experiências sociais dentro do grupo. Como alunos do ensino médio, tivemos a oportunidade de vivenciar mais de perto a ciência e a pesquisa, e mesmo com as limitações causadas pela pandemia conseguimos realizar experimentos caseiros, aprender mais sobre o método científico, conhecer algumas propriedades químicas e físicas dos materiais biológicos, aprender técnicas de apresentação em público, construção de slides, escrita acadêmica, como realizar uma boa pesquisa utilizando banco de dados (Google Acadêmico e Scielo), entre outros.

Dentro dos encontros foram aplicadas dinâmicas e experimentos caseiros que abrangem diversas informações e se interligam ao tema do projeto, desenvolvendo muito bem a interação entre o grupo. O ambiente, as excelentes explicações e dicas têm incentivado muito o aprendizado, a ter uma visão ampla sobre a ciência, novos conhecimentos, como também impactaram a vida acadêmica de cada um de nós.

REFERÊNCIAS:

- [1] Vitaplan. Disponível em: <<https://abre.ai/dc6v>>.
- [2] Yes, we grow! Nutrição Basic. Disponível em: <<https://abre.ai/dc6A>>.
- [3] VitaPlan NutriPlantas. Disponível em: <<https://abre.ai/ddYa>>.
- [4] Forth Flores Tecnutri. Disponível em: <<https://abre.ai/dc6D>>.
- [5] Forth Hortaliças. Disponível em: <<https://abre.ai/dc6u>>.
- [6] Forth Frutas. Disponível em: <<https://abre.ai/dc6s>>.
- [7] Forth Plantio Tecnutri. Disponível em: <<https://abre.ai/dc6w>>.
- Cacau: produção, manejo e colheita. Coleção SENAR. Brasília, 2018.
- COLANTONI, A.; EVIC, N.; SENHOR, R.; RETSCHITZEGGER, S.; PROTO, A. R., GALLUCCI, F.; MONARCA, D. **Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 64, October 2016.
- CONFORTO, E. C.; AMARAL, D. C.; SILVA, S. L. **Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos**. CBGDP, 2011.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008.
- DUKU, M. S. **Bio-oil production from lignocellulosic biomass using fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor**. Univ. de Ciência e Tec. Kwame Nkrumah, Gana, 2014.
- GALVÃO, T. F.; PEREIRA, M. G. **Revisões sistemáticas da literatura: passos para sua elaboração**. Epidemiol. Serv. Saúde, Brasília, 23(1):183-184, jan-mar, 2014.
- GARCÍA, R. et al. **Spanish biofuels heating value estimation**. Part I: Ultimate analysis data. Fuel, v. 117, p. 1130-1138, 2014a.
- GARCÍA, R. et al. **Spanish biofuels heating value estimation**. Part II: Proximate analysis data. Fuel, v. 117, p. 1139-1147, 2014b.
- GONZALES, A. D. F.; LIMA, J. M.; VITAL, A. V. D.; RODRIGUES, M. B. S. **Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos**. Interfaces Científicas -Saúde e Ambiente. Aracaju, 2013.
- GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. **Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review**. J. Anal. Appl. Pyrolysis., 2018.
- Instrução Normativa nº61, de 8 de julho de 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148>>
- JENKINS, B. M. **Fuel Properties for Biomass Materials**. In: international symposium on application and management of energy in agriculture: The Role of Biomass Fuels. Delhi, 1990.
- LEHMANN, et al. **Biochar for Environment Management**. Earthscan Publishers Ltd (ISBN 978-1- 84407-658-1) Chapter 11, p. 184. 2009.
- MADZAKI H, KARIMGHANI WAWAB, NURZALIKHAREBITANIM, AZILBAHARIALIAS. **Carbon Dioxide Adsorption on Sawdust Biochar**. Procedia Eng 2016.
- MENA, L. E. H. **Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu (Dendrocalamus giganteus Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal**. Campinas, 2014.
- MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass**. Bioresource technology, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.
- MORORÓ, R. C. **Aproveitamento dos subprodutos, derivados e resíduos do cacau**. Bahia: Congresso Brasileiro de Cacau, 2012.
- NAJAFABADI, H. A.; OZALP, N.; DAVIS, R. A. **Biochar From Cocoa Shell Pyrolysis: Potential Sorbent for CO₂ Capture**. J. of Energy Resources Technology. 2020.
- NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo**. Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- PADILLA, E. R. D., BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. **Artigo Potencial Energético da Casca de Coco (Cocos nucifera L.) para Uso na Produção de Carvão Vegetal por Pirólise**. Revista Virtual de Química, v. 10, n. 2, p. 12, 2018.
- PEHLIVAN, E.; OZBAY, N.; YARGIÇ, A. S.; SAHIN, R.Z. **Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis**. Journal of Environmental Management 203 (2017) 1017 - 1025.
- SANTOS, Maíquel Moreira Nunes. **Aproveitamento tecnológico da casca do cacau para geração de energia**. Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.
- SHAHKARAMI S, AZARGOHAR R, DALAI AK, SOLTAN J. **Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons**. J Environ Sci (China), 34:68–76. 2015.
- SILVA, J. N.; CARDOSO SOBRINHO, J.; SAIKI, E. T. **Utilização de biomassa na secagem de produtos agrícolas via gaseificação com combustão adjacente dos gases produzidos**. Eng. Agríc., v. 24, n. 2, p. 405– 411, 2004.
- TITILLOYE, J.O., BAKAR, M.S.A., ODETOYE, T.E., 2013. **Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa**. Ind. Crops Prod. 47, 199–203.
- TSAI, CHI-HUNG; TSAI, WEN-TIEN; LIU, SII-CHEW; LIN, YU-QUAN. **Thermochemical characterization of biochar from cocoa pod husk prepared at low pyrolysis temperature**. Biomass Conv. Bioref. Taiwan, 2018.
- VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, a C.; VAN DER VELDE, M.; DIAFAS, I. **Biochar application to soils: a critical review of effects on soil properties, processes and functions**. Luxembourg, Union, Publications Office of the 40 European, 2010, p 149.
- ZHANG X, WU J, YANG H, SHAO J, WANG X, CHEN Y, et al. **Preparation of nitrogen doped microporous modified biochar by high temperature CO₂-NH₃ treatment for CO₂ adsorption: Effects of temperature**. RSC Adv 2016; 6:98157–66. 901 doi:10.1039/c6ra23748g.
- ZHANG X, ZHANG S, YANG H, FENG Y, CHEN Y, WANG X, et al. **Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂-ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂**. Chem Eng J 2014;257:20–7. doi:10.1016/j.cej.2014.07.024