

## ESTUDOS AVANÇADOS EM CARACTERIZAÇÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA RESIDUAL

Enio Oliveira de Souza<sup>1</sup> (IC), Diego Maurício Yepes Maya (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá

**Palavras-chave:** Caracterização físico-química. Conversão termoquímica. Pirólise seca. WtE.

### Introdução

Biomassas residuais, ou, matérias primas residuais não convencionais, são frutos da extensa indústria brasileira, onde, tais resíduos, não apresentam utilidade à primeira vista, sendo posteriormente descartados. Entretanto, esses materiais, possuem características físico-químicas promissoras, como sua estrutura lignocelulósica e seus teores químicos presentes, o que os torna adequados para conversão energética. Perante a situação dos resíduos ou subprodutos agroindustriais foi formulado o projeto CNPq Processo: 403582/2021-0 intitulado: Valorização energética de biomassa residual para precursores de alto valor energético e dentro deste projeto o plano de trabalho que originou o atual reporte de resultados que exploram essa oportunidade no contexto da crescente demanda por alternativas aos combustíveis fósseis e a necessidade de mitigar os impactos ambientais.

No próprio contexto, o uso de biomassa residual apresentaria várias vantagens, como a redução de resíduos e a mitigação das emissões de gases de efeito estufa, podendo ser utilizadas como biofertilizantes ou biocatalisadoras, além de favorecer a descentralização da produção de energia. Apesar disso, a biomassa enfrenta desafios, como sua menor densidade energética em comparação aos combustíveis fósseis e dificuldades logísticas associadas à coleta, transporte e armazenamento. Ainda assim, o uso de resíduos lignocelulósicos, como o bagaço de cana, se destaca na produção de biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos através da pirólise lenta e rápida.

Este reporte apresenta de forma detalhada uma metodologia para caracterizar diferentes biomassas residuais e explorar suas propriedades físico-químicas. A partir dessas análises, busca-se identificar as rotas termoquímicas mais eficientes para converter essas biomassas em produtos de maior valor, como *biochar*, *bio-oil* e *syngas*, que possam contribuir para uma matriz energética mais limpa e sustentável.

### Metodologia

As análises realizadas ao decorrer da pesquisa foram

conduzidas no Laboratório de Caracterização de Combustíveis (LCC NEST), localizado no Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída (NEST). As análises consistiram na caracterização de biomassas residuais, tais como o bagaço de cana, pinus, eucalipto e resíduos diversos. As biomassas foram selecionadas a partir de dejetos provenientes de indústrias, a fim de caracterizar e encontrar possíveis aplicações para estas matérias.

Os equipamentos utilizados foram o analisador termogravimétrico TGA 701 da LECO, que forneceu dados valiosos acerca das propriedades físico-químicas das biomassas, assim como sua estabilidade térmica e perda de massa sob elevadas temperaturas, o analisador elementar CHNS-O 2400 Series II da Perkin Elmer, fornecendo os teores químicos encontrados nas amostras, tais como o carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, que tendem a influenciar a combustão destes materiais, e a bomba calorimétrica C-200 da IKA, que determinou a quantidade de energia liberada por unidade de massa durante a combustão.

Todas as análises foram conduzidas utilizando normativas internacionais, com a finalidade de garantir um padrão estabelecido. As normativas foram: *ASTM D5142* (ASTM, 2002) para as análises imediatas, *ASTM D5373* (ASTM, 2021) para as análises elementares e a *ASTM D5865* (ASTM, 2019) para as análises de poder calorífico superior.

O processo de pirólise seca foi realizado utilizando o TGA 701 sob atmosfera inerte de nitrogênio, partindo da temperatura de 25°C até a temperatura de 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, a temperatura de 400°C foi mantida por 10 minutos, sendo resfriada sob uma taxa de 10°C/min após este período. Posteriormente, os *biochars* obtidos foram submetidos a análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente da espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), a fim de caracterizar espécies químicas encontradas nas amostras, assim como sua porosidade superficial.

### Resultados e discussão

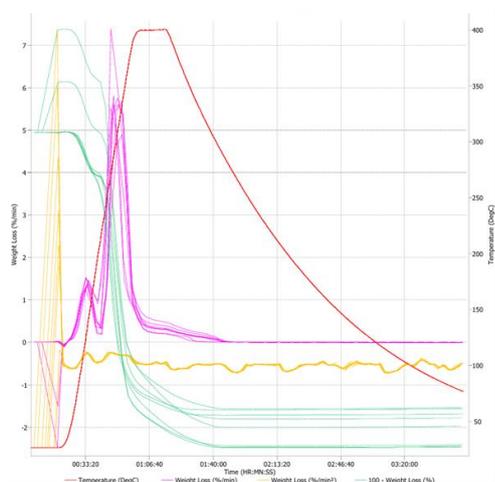
Para a pirólise seca, foram utilizadas amostras de bagaço

de cana, eucalipto, pinus e resíduo de café. O principal objetivo nesta metodologia foi caracterizar e determinar mudanças estruturais nas biomassas após a conversão termoquímica. O produto sólido obtido resultante do processo foi o *biochar*.

Portanto, a análise imediata evidenciou aumentos expressivos para o carbono fixo destes materiais após a pirólise, sendo de: 10,71% para 52,33% no bagaço de cana, 11,66% para 70,40% no eucalipto, 12,66% para 86,40% no pinus e 19,43% para 77,77% no resíduo de café. Os teores de voláteis foram reduzidos por conta da degradação de componentes estruturais da biomassa durante o processo. As cinzas obtidas nos *biochars* também foram maiores em relação as biomassas *in natura*, devendo ser consideradas durante a utilização energética, visto que tendem a incrustar e corroer equipamentos de combustão (VASSILEV et al., 2010).

As curvas de perda de massa em relação a temperatura do processo de pirólise estão representadas na Figura 1, onde, a curva vermelha simboliza a temperatura, a curva roxa representa a perda de massa em %/min, a curva amarela representa a perda de massa em %/min<sup>2</sup> e a curva verde representa a porcentagem de perda de massa.

Figura 1 – Curvas termogravimétricas.



Fonte: (Autor).

A primeira perda de massa ocorreu em cerca de 110°C, representando a perda de umidade das amostras. Sob temperaturas de 200°C a 400°C, ocorreu a perda de massa decorrente da degradação dos componentes estruturais das biomassas, a celulose, hemicelulose e lignina. Os rendimentos obtidos para os *biochars* a partir da análise de perda de massa foram: 19,23% para o bagaço de cana, 29,16% para o pinus, 19,00% para o eucalipto e 28,84% para o resíduo de café.

Selvarajoo et al., (2022) determinou as zonas de perda de massa durante a pirólise de acordo com a temperatura.

Entre 25°C e 110°C, a zona é denominada como a perda de umidade, onde ocorre uma pequena perda de massa. Entre 110°C e 350°C ocorre a zona de pirólise ativa, onde os componentes menos estáveis, como a celulose e hemicelulose, se degradam rapidamente, indicando uma curva acentuada na perda de massa. Entre 350°C e a temperatura final do processo, a zona é denominada como pirólise passiva, que representa a degradação de componentes mais estáveis, como a lignina, gerando uma pequena perda de massa ao longo do tempo de pirólise.

Já em relação a análise elementar, os *biochars* apresentaram acréscimos nos teores de carbono, sendo de: 43,59% para 47,81% no bagaço de cana, 44,89% para 69,40% no eucalipto, 46,42% para 81,40% no pinus e 52,45% para 74,25% no resíduo de café. Os teores de elementos oxidantes, como o nitrogênio e enxofre, principais precursores de gases poluentes, sofreram reduções provenientes do processo. O oxigênio também foi reduzido em todos os *biochars* como consequência da pirólise, sendo um resultado interessante, visto que Basu (2013) determina o oxigênio como um agente redutor de eficiência energética.

Aumentos expressivos para o poder calorífico superior foram observados para as amostras de *biochar* em relação as amostras *in natura*, evidenciados na Tabela 1. Tais aumentos são explicados pela maior presença de carbono e carbono fixo em suas estruturas (BASU, 2013).

Tabela 1 – Poder calorífico superior. (IN) = *in natura*; (B) = *biochar*. Valores de PCS em MJ/kg e acréscimo em (%)

Amostra	PCS (IN)	PCS (B)	Acréscimo
Bagaço	15,94	26,28	64,87
Pinus	16,51	27,36	65,72
Eucalipto	16,56	28,62	72,83
Res. Café	15,79	28,52	80,72

Fonte: (Autor).

Foram utilizadas literaturas para a comparação entre os valores obtidos para o PCS.

Colomba et al. (1999) determinou 31,11 MJ/kg para o *biochar* de pinus, com cerca de 83,30% de carbono presente e sob temperatura de 450°C.

García-Pérez et al., (2002) relatou 30,62 MJ/kg para o *biochar* de bagaço de cana, obtendo 81,50% de carbono sob temperatura de 500°C.

Gaur et al., (1995) relatou 26,11 MJ/kg para o *biochar* de eucalipto, com 76,10% de carbono em sua estrutura com a pirólise ocorrendo sob temperatura de 950°C.

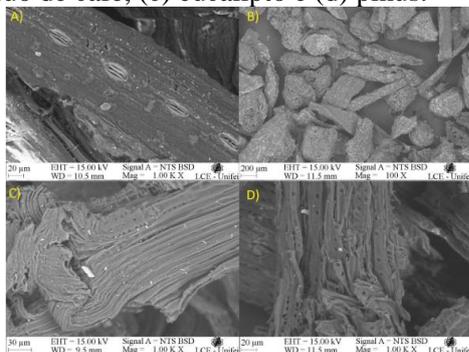
Tsai et al., (2012) obteve 30,5 MJ/kg para o *biochar* de resíduo de café, com 80,00% de carbono sob uma temperatura de pirólise de 500°C.

A análise destas referências torna explícito a variação de metodologias empregadas pelos autores, entretanto, a

análise é válida para a comparação da eficiência energética para estas biomassas quando submetidas a diferentes temperaturas de conversão termoquímica. Selvarajoo et al., (2022) também discorre sobre a principal diferença observada que impacta no poder calorífico superior do *biochar*, sendo a presença de altos teores de carbono, visto que, nas literaturas analisadas, a pirólise foi conduzida sob temperaturas superiores à temperatura utilizada nesta pesquisa, de tal forma que favoreceu a formação de carbono fixo e consequentemente elevou os teores de carbono do *biochar*. Entretanto, temperaturas muito elevadas, especificamente acima de  $650^{\circ}\text{C}$ , tendem a dar o efeito contrário na eficiência energética, primariamente por conta do começo da degradação do carbono fixo presente na estrutura, assim como evidenciado pelo trabalho de Gaur et al. (1995), que realizou a pirólise à  $950^{\circ}\text{C}$ , consequentemente obtendo um PCS menor do que o PCS obtido neste trabalho.

Por fim, utilizando as análises de MEV/EDS foi possível caracterizar possíveis espécies químicas encontradas nos *biochars* e sua porosidade superficial a fim de estabelecer possíveis aplicações ambientais para estes *biochars*, como biofertilizantes e agentes sequestradores de carbono. Ambos resultados estão evidenciados pelas Figuras 2 e 3.

Figura 2 – Imagens obtidas no MEV. (a) bagaço de cana, (b) resíduo de café, (c) eucalipto e (d) pinus.

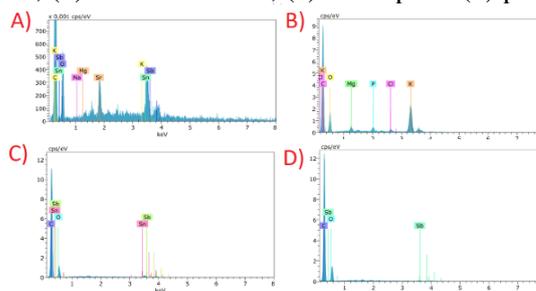


Fonte: (Autor).

Assim como observado por Petrova et al., (2023), o emprego de conversões termoquímicas em biomassas tende a modificar suas estruturas, principalmente por conta da liberação de voláteis durante a queima, gerando uma maior porosidade superficial no *biochar*. As biomassas pirolisadas apresentaram bons indicativos de porosidade em sua estrutura, entretanto, como sugerido por Petrova et al., (2023), são necessárias caracterizações adicionais para a determinação dos poros, principalmente em questão aos seus tamanhos e a densidade aparente dos *biochars*.

Também é importante ressaltar a influência da temperatura da pirólise na geração de produtos porosos, visto que, temperaturas mais elevadas irão gerar uma maior degradação dos componentes estruturais da biomassa, resultando em maiores liberações de voláteis e consequentemente em uma porosidade superficial maior.

Figura 3 – Espectroscopias obtidas no EDS. (a) bagaço de cana, (b) resíduo de café, (c) eucalipto e (d) pinus.



Fonte: (Autor).

Pereira et al., (2024) estabeleceu parâmetros de importância em relação às condições estruturais encontradas nos *biochars*, visando aplicações como biofertilizantes e biocatalisadores. Os primeiros parâmetros a serem relevados são as razões atômicas H/C e O/C. Para biofertilizantes, o ideal é obter *biochars* com baixos valores para estas razões, visto que, a presença de hidrogênio e oxigênio tendem a diminuir as características de adsorção e condicionador de solos. Pereira et al., (2024) também notou variações nas razões atômicas com o aumento da temperatura de carbonização, determinando que, maiores temperaturas tendem a ter efeitos redutoras de hidrogênio e oxigênio na biomassa. Os valores das razões obtidas para os *biochars* obtidos foram: 0,02 de H/C e 1,04 de O/C para o bagaço de cana, 0,05 de H/C e 0,38 para o eucalipto, 0,04 de H/C e 0,19 de O/C, 0,06 de H/C e 0,23 de O/C para o resíduo de café. Outro parâmetro relevante tanto para biofertilizantes quanto para biocatalisadores é a presença de elementos químicos específicos na estrutura do *biochar*, sendo eles: Magnésio, fósforo e potássio. Todos são utilizados para a nutrição e sobrevivência da planta.

Portanto, analisando todas as condições estudadas utilizando diversos trabalhos publicados, é possível atribuir o *biochar* de resíduo de café como um potencial precursor de energia limpa e precursor biofertilizante, devido ao seu alto PCS e bons índices de magnésio, fósforo e potássio. O *biochar* de eucalipto também apresentou bons índices para ser utilizado como matriz energética, devido ao maior PCS obtido dentre todas as biomassas.

## Conclusões

Com base nos objetivos propostos pelo projeto, nos resultados obtidos durante a pesquisa de caracterização de biomassas residuais e através das técnicas de análises imediatas, elementares e de poder calorífico, foi possível analisar a viabilidade da utilização destes materiais como precursores de energia limpa e sustentável. Tais materiais analisados apresentaram potencial para conversões termoquímicas, devido ao aumento expressivo que pode variar de 60% a 80% para o poder calorífico superior para o *biochar* após processos de pirólise ou carbonização, fomentando a sua utilização energética.

A pesquisa sobre a pirólise lenta confirmou que esse processo é eficaz na produção de *biochars*, sendo uma alternativa viável para a geração de biocombustíveis sólidos especificamente pelo fato deste produto apresentar altos teores de carbono e carbono fixo. Os resultados indicam que os *biochars* produzidos, especialmente os derivados de eucalipto e resíduos de café, possuem características adequadas para aplicações energéticas e ambientais, embora estudos adicionais acerca da combustão e adsorção destes materiais sejam necessários para confirmar essas aplicações.

### Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Itajubá, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Nº Processo 403582/2021-0 – Projeto: “Valorização energética de biomassa residual para precursores de alto valor energético” - Ação: Chamada CNPq/MCTI/FNDCT Nº 18/2021 - Faixa A - Grupos Emergentes, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC CNPQ – UNIFEI, Projeto PVDI231-2022.

### Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D5142: Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures.** United States: ASTM International, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D5373: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke.** United States: Astm International, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D5865: Standard Test Method For Gross Calorific Value Of Coal And Coke.** United States: ASTM International, 2019.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction: Practical Design and Theory.** 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2013. 548 p. ISBN 978-0-12-396488-5.

DI BLASI, Colomba; BUONANNO, Federico; BRANCA, Carmen. **Reactivities of some biomass chars in air.** *Carbon*, v. 37, p. 1227-1238, 1999. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00319-4.

GARCÍA-PÉREZ, Manuel; CHAALA, Abdelkader; ROY, Christian. **Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, p. 111-136, 2002. DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00184-X.

GAUR, Siddhartha; REED, Thomas B. **An Atlas of Thermal Data For Biomass and Other Fuels.** Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1995.

Pereira, P. H., Maya, D. M., Oliveira, D. C., & Ferreira, A. F. (2024). **From waste to resource: maximizing olive pomace valorization through advanced thermal treatment.** *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05456-x>

PETROVA, T.; NAYDENOVA, I.; RIBAU, J.; FERREIRA, A. F. **Biochar from Agro-Forest Residue: Application Perspective Based on Decision Support Analysis.** *Applied Sciences*, Basel, v. 13, n. 5, p. 3240, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/app13053240>.

Selvarajoo, A., Wong, Y. L., Khoo, K. S., Chen, W. H., & Show, P. L. (2022). **Biochar production via pyrolysis of citrus peel fruit waste as a potential usage as solid biofuel.** *Chemosphere*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133671>

TSAI, Wen-Tien; LIU, Sii-Chew; HSIEH, Ching-Hsiang. **Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 63-67, set. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.010>.

Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). **An overview of the chemical composition of biomass.** In *Fuel* (Vol. 89, Issue 5, pp. 913–933). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>