

ESTUDOS CINÉTICOS EM CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA RESIDUAL

Stella Borges de Melo¹ (IC), Diego Maurício Yepes Maya (PQ)¹¹Universidade Federal de Itajubá**Palavras-chave:** Caracterização. Biochar. Pirólise.**Introdução**

A dependência mundial de combustíveis fósseis, como o petróleo, traz à tona diversos desafios ambientais e econômicos. A exploração desenfreada de recursos naturais e o aumento das emissões de gases de efeito estufa incentivam a busca por fontes de energia renováveis. Nesse contexto, o Brasil, país de clima tropical, se destaca pela grande produção de biomassas residuais, como o bagaço de cana, resíduos de café, pinus e eucalipto. Esses materiais, subprodutos dos setores agroindustrial e florestal, são fontes promissoras para conversão energética sustentável.

Entre os diversos processos de conversão de biomassa, a pirólise se destaca como uma rota termoquímica eficaz para a produção de biocombustíveis e biochar, produtos com alto valor agregado e potencial para aplicações energéticas e ambientais. A pirólise é um processo de decomposição térmica em atmosfera inerte (ausência de oxigênio) que converte a biomassa em líquidos (bio-óleo), gases e resíduos sólidos (biochar), dependendo das condições operacionais, como a temperatura e o tempo de residência. Além de reduzir o impacto ambiental causado pelo acúmulo de resíduos, a conversão de biomassa via pirólise tem grande potencial para substituir combustíveis fósseis em diversas aplicações (PEREIRA, 2023).

O objetivo deste trabalho é caracterizar e estudar o comportamento cinético da biomassa residual durante a pirólise, avaliando as condições ótimas para maximizar a produção de biochar e bio-óleo. Além disso, busca-se desenvolver modelos de simulação que prevejam o comportamento dos materiais durante a conversão, contribuindo para a aplicação desses processos em escala industrial (KOZLOV et al., 2017).

Metodologia

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Caracterização de combustíveis do Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída (NEST) da Universidade Federal de Itajubá, utilizando diversos equipamentos para caracterização e análise das biomassas residuais estudadas: bagaço de cana, resíduos de café, pinus, eucalipto e resíduo de mandioca. A análise termogravimétrica (TGA), que mede a perda de massa da

biomassa em função da temperatura, foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio para avaliar as fases de decomposição térmica, tais como a evaporação da umidade e a degradação dos componentes lignocelulósicos (BRAZ, 2014; PEREIRA, 2023).

Adicionalmente, foi realizada a análise elementar (CHNS) das amostras para determinar as concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Essas informações são essenciais para prever o comportamento das biomassas durante a combustão e outros processos térmicos. Por fim, a bomba calorimétrica foi utilizada para medir o poder calorífico superior (PCS) das amostras, que quantifica a quantidade de energia liberada durante a combustão completa da biomassa (BRUM, 2010).

O processo de micro pirólise seca foi conduzido sob condições controladas, com a temperatura variando de 25°C a 400°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após atingir 400°C, a temperatura foi mantida por 10 minutos, sendo posteriormente resfriada à mesma taxa até atingir a temperatura ambiente. Essa configuração permitiu avaliar o comportamento térmico das biomassas ao longo de todo o processo de pirólise. (PEREIRA, 2023; PEREIRA, 2024)

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado utilizando a bomba calorimétrica modelo IKA C-200, de acordo com a norma ASTM D5865 (ASTM, 2019). Este método mede a energia liberada durante a combustão completa das biomassas residuais estudadas, como mandioca, pinus, eucalipto e bagaço de cana.

A análise elementar foi conduzida usando o analisador CHNS-O Perkin Elmer PE2400, utilizando a norma ASTM D5373 (ASTM, 2021). O objetivo dessa análise foi determinar a composição química das biomassas em termos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), elementos cruciais para a avaliação do potencial energético e impacto ambiental.

A análise imediata das biomassas foi realizada utilizando o analisador termogravimétrico TGA 701 da LECO com base na norma ASTM D5142 (ASTM, 2002), que calcula a perda de massa durante o aquecimento, permitindo a determinação dos teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo das amostras.

Os testes de micro pirólise seca foram realizados num analisador termogravimétrico (TGA 701 da LECO),

seguindo um protocolo que envolveu o aquecimento das amostras de biomassa até 400°C em uma atmosfera inerte de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto (PEREIRA, 2023). Este processo é relativamente novo, sendo válido principalmente para experimentos de laboratório e utilizado para o escalonamento de processos piloto ou prévios à industrialização, permitindo avaliar a decomposição térmica das biomassas em pequenas escalas antes de sua aplicação em larga escala industrial.

Resultados e discussão

Os valores obtidos no teste de poder calorífico variaram entre as duplicatas de biomassas, mostrando que resíduos como resíduo de café apresentaram os valores mais altos de PCS, chegando a 23.697 J/g. Já o bagaço de cana e o resíduo de mandioca apresentaram PCS próximos a 15.819 J/g e 15.283 J/g, respectivamente. O valor do PCS é crucial para avaliar o potencial de cada biomassa como fonte energética, onde quanto maior o valor, maior a energia liberada por grama de biomassa. A Tabela 1 apresenta apenas um resultado dessa análise para cada biomassa.

Tabela 1 - Poder calorífico superior de resíduos de biomassa.

Amostra	PCS (J/g)
Resíduo de mandioca	15.283
Pinus	16.334
Eucalipto	16.418
Bagaço de cana	15.819
Casca de café	18.700
Resíduo de coco	16.322
Casca de cacau	16.875
Resíduo de café	23.697

Fonte: Autoria própria.

Com relação ao CHNS, os resíduos de mandioca, pinus, eucalipto e bagaço de cana foram analisados em triplicata, com exceção do eucalipto, que teve apenas uma amostra. A Tabela 2 apresenta apenas um resultado dessa análise para cada biomassa. Os resultados mostraram que as biomassas apresentaram variações significativas em sua composição elementar. O resíduo de mandioca, por exemplo, apresentou teores de

carbono entre 44,52% e 45,45%, enquanto o pinus teve valores mais altos, chegando a 50,07%. Esses altos teores de carbono indicam um bom potencial para conversão energética, uma vez que o carbono é o principal elemento envolvido na combustão. Os teores de hidrogênio variaram de 6,31% a 7,19%, enquanto o teor de nitrogênio se manteve baixo, o que é positivo, pois um baixo teor de N minimiza a emissão de óxidos de nitrogênio durante a combustão. O teor de enxofre foi relativamente baixo em todas as amostras, variando de 2,94% a 3,34%, o que é favorável, já que teores elevados de S podem resultar em emissões de dióxido de enxofre (SO₂), prejudiciais ao meio ambiente.

Esses dados são fundamentais para prever o comportamento das biomassas em processos de combustão e pirólise, permitindo ajustes nas condições operacionais para otimizar a produção de energia e reduzir emissões poluentes.

Tabela 2 - Análise elementar de resíduos de biomassa.

Amostra	C	H	N	S	O*
Mandioca	44,52	7,11	1,15	3,34	43,88
Pinus	49,68	6,36	0,29	3,02	40,65
Eucalipto	31,40	4,21	0,44	2,21	38,26
Bagaço de cana	46,32	6,11	0,37	2,49	44,71

Fonte: Autoria própria.
*Obtido por diferença.

Os resíduos analisados na TGA apresentaram variações nos teores de umidade, entre 9,40% e 10,30%, e de cinzas, que variaram entre 0,40% a 3,60%. O teor de voláteis foi alto para todas as amostras, variando entre 72,70% e 75,60%, enquanto o carbono fixo foi observado em menores proporções, variando entre 13,80% e 15,80%. Os resultados dessas análises indicam o comportamento térmico das biomassas e sua adequação para processos de conversão energética, como pirólise ou combustão. O alto teor de voláteis sugere boa eficiência na liberação de energia, enquanto o carbono fixo e as cinzas indicam a quantidade de material que permanece após a combustão. As análises são fundamentais para determinar a viabilidade de utilização das biomassas estudadas como fontes alternativas de energia, possibilitando seu aproveitamento de forma eficiente e sustentável em processos industriais. A Tabela 3 apresenta apenas um resultado dessa análise para cada biomassa, os valores apresentados foram normalizados.

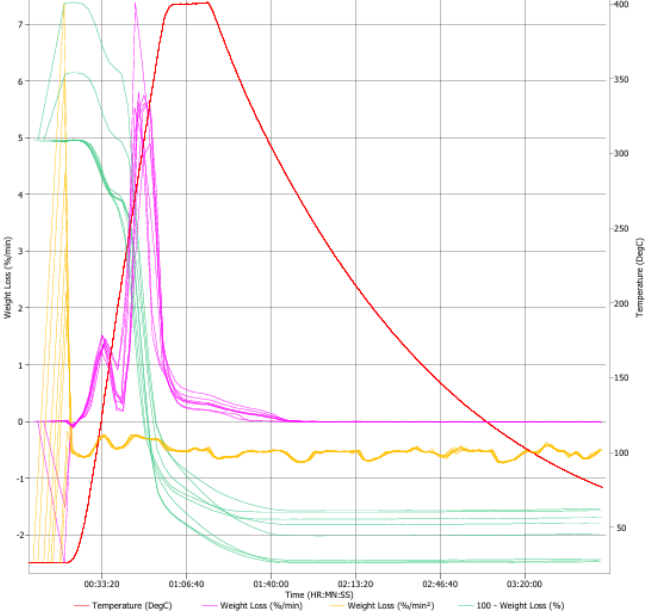
Tabela 3 - Análise imediata de resíduos de biomassa em base seca.

Amostra	Massa (g)	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	C fixo (%)
Mandioca	2,1	10,0	1,4	73,7	14,9
Eucalipto	1,7	10,2	0,4	75,6	13,8
Pinus	1,3	10,3	0,7	73,2	15,8
Bagaço de cana	1,8	9,4	3,6	72,7	14,3

Fonte: Autoria própria

A micro pirólise revelou a decomposição térmica das biomassas e a formação de biochar, gases e líquidos, como o bio-óleo. A curva termogravimétrica obtida para a micro pirólise das amostras mostrou uma perda de massa acentuada entre 200°C e 400°C, que corresponde à degradação da hemicelulose, celulose e lignina — principais componentes orgânicos da biomassa. A primeira fase da micro pirólise foi marcada pela evaporação de umidade em torno de 100°C, enquanto a segunda fase, entre 200°C e 300°C, mostrou a decomposição da hemicelulose e celulose. Já a lignina, que é mais resistente ao calor, continuou se decompondo até 400°C, momento em que a perda de massa se estabilizou, restando principalmente carbono fixo e cinzas. A Figura 1 apresenta a curva de decomposição da micro pirólise.

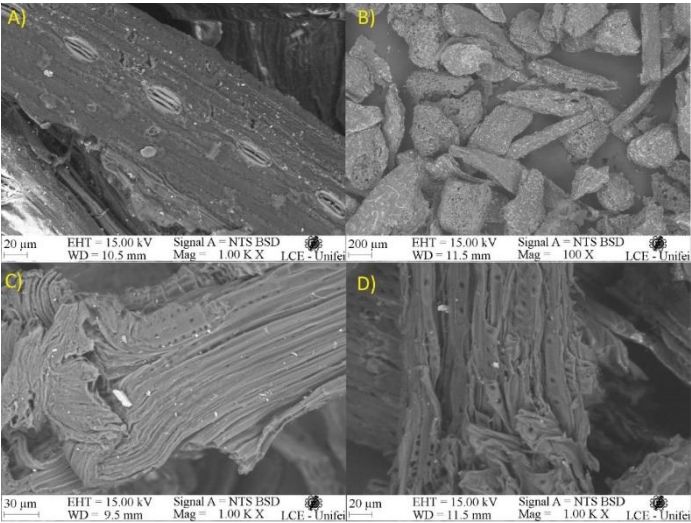
Figura 1 - Curva termogravimétrica da micro pirólise dos resíduos de biomassa.



Fonte: Autoria própria.

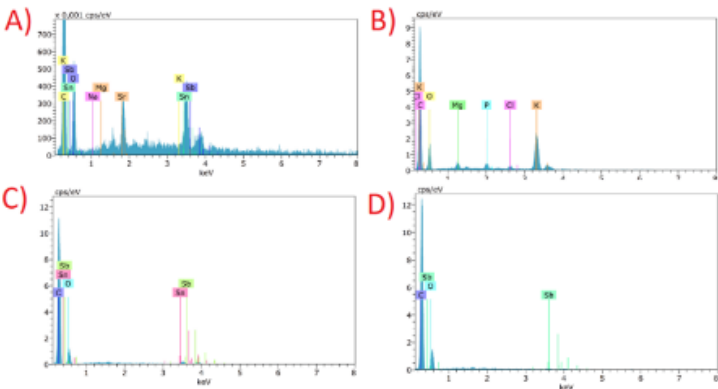
As análises da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da espectroscopia de dispersão de energia (EDS) revelaram que os biochars gerados na pirólise de bagaço de cana, resíduo de café, eucalipto e pinus apresentaram estruturas porosas, o que aumenta o potencial de adsorção, tornando-os adequados para uso como condicionadores de solo ou adsorventes em processos ambientais. As Figuras 2 e 3 apresentam a análise de MEV e EDS, respectivamente.

Figura 2 - Análise de MEV para os biochars de bagaço de cana (a), resíduos de café (b), eucalipto (c) e pinus (d).



Fonte: Autoria própria.

Figura 3 - Espectros obtidos para os biochars de bagaço de cana (a), resíduos de café (b), eucalipto (c) e pinus (d).



Fonte: Autoria própria.

Esses resultados mostram que a micro pirólise é uma técnica promissora para valorizar biomassas residuais, convertendo-as em produtos de alto valor, como biochar e biocombustíveis sólidos e líquidos. O biochar, além de atuar como condicionador de solos, é útil na captura de carbono e adsorção de poluentes, sendo um insumo

valioso para diversas aplicações industriais e ambientais. Os biocombustíveis líquidos, como o bio-óleo, podem ser refinados para uso energético, e os gases gerados, como hidrogênio e monóxido de carbono, podem ser reaproveitados em processos industriais. A análise cinética da micro pirólise permite ajustar variáveis como temperatura e taxa de aquecimento para maximizar a produção de biochar ou biocombustíveis, além de fornecer informações essenciais para o escalonamento dos processos em larga escala. Isso torna a micro pirólise uma rota flexível e eficiente para a geração de produtos sustentáveis, destacando-se de outras técnicas termoquímicas, como a combustão e a gaseificação, por sua capacidade de gerar tanto energia quanto materiais valiosos.

Conclusões

O estudo demonstrou que a pirólise de biomassas residuais é uma alternativa promissora para a produção e biocombustíveis e biochar, com elevado potencial de aplicação industrial. O processo de pirólise mostrou-se eficiente na conversão de resíduos como bagaço de cana e resíduo de café em produtos de valor agregado, destacando-se a produção de biochar de alta qualidade e o aproveitamento energético desses resíduos (SILVA et al., 2020).

A análise cinética permitiu um entendimento aprofundado das etapas de decomposição das biomassas, possibilitando a modelagem de processos de conversão em maior escala. O uso dessas biomassas na produção de energia renovável representa uma solução viável para o descarte sustentável de resíduos, além de contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa e a diminuição da dependência de combustíveis fósseis.

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) – UNIFEI, Projeto PVDI231-2022: “Estudos cinéticos em conversão termoquímica de biomassa residual”, e ao Professor Doutor Diego Maurício Yepes Maya por ter me orientado e viabilizado a minha Iniciação Científica.

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.

BRAZ, S. Análise da degradação térmica da biomassa lignocelulósica. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 1-20, 2014.

BRUM, S. S. **Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol**, Lavras: UFLA, 2010, 23p.

KOSLOV, A. N.; SVISHCHEV, D. A.; KHUDIAKOVA, G. I.; RYZHKOV, A. F. A kinetic analysis of the thermochemical conversion of solid fuels; a review. **Solid Fuel Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 205-213, 2017.

PEREIRA, P. H. M. S. **Estudos avançados em tratamento térmico da biomassa residual para seu aproveitamento efetivo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2023.

PEREIRA, Pedro H.; MAYA, Diego M.; OLIVEIRA, Diego C.; FERREIRA, Ana F. From waste to resource: maximizing olive pomace valorization through advanced thermal treatment. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l.], 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05456-x>. Acesso em: 23 set. 2024.

SILVA, F. M.; OLIVEIRA, L. R. A.; PEDROZA, M. M.; COLEN, A. G. N.; AMARAL, P. H. B.; SOARES, A. M.; BARRETO, H. Thermal conversion of sludge from the soy agroindustry. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 3000-3008, 2020.