



Avaliação do potencial combustível de biomassas residuais por termogravimetria

Liziane Marchese ¹, Fernanda Batista de Souza ², Diniara Soares ³, Michele Di Domenico ⁴

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (marcheseliziane@gmail.com)

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná (fernandasouza@utfpr.edu.br)

³ Universidade Federal de Santa Catarina (diniara@yahoo.com.br)

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (micheled@utfpr.edu.br)

Resumo

A biomassa é considerada uma alternativa viável para a diversificação da matriz energética e suas principais vantagens como combustível incluem a baixa presença de enxofre e a padronização da qualidade dos produtos gerados, contribuindo para a redução do impacto ambiental. Para que a biomassa seja utilizada de forma eficiente, faz-se necessário determinar suas propriedades físico-químicas, especialmente quando se tem por objetivo o uso deste tipo de resíduo em processos de conversão para a geração de energia. Neste estudo, avaliou-se o potencial energético de diferentes biomassas residuais, por termogravimetria, utilizando a análise imediata como padrão de comparação. Ainda, efetuou-se o cálculo do poder calorífico superior, a partir dos resultados da análise imediata, de forma a identificar o potencial combustível de cada biomassa. Seis resíduos sólidos foram selecionados para o estudo: cana-de-açúcar, casca de pinhão, casca de uva, farelo de trigo, serragem de madeira e bagaço de maçã. A biomassa de casca de uva apresentou o maior teor de voláteis (78,6%) e o menor teor de carbono fixo (11,9%). Por outro lado, a casca de pinhão, apresentou o menor teor de material volátil (65,4%) e o maior teor de carbono fixo (25,4%), possuindo também o maior poder calorífico superior, de até 20,2 MJ kg⁻¹, mostrando seu potencial combustível.

Palavras-chave: Biomassa residual. Energia renovável. Termogravimetria. Poder calorífico.

Área Temática: Energia e energias renováveis.

Evaluation of the energy potential of residual biomasses by thermogravimetry

Abstract

Biomass is considered a viable alternative for diversifying the energy matrix and its main advantages as fuel include low sulfur levels and a quality standardization of the final product, which contributes to reduce the environmental impact. For an efficient use of biomass, its physical-chemical properties must be determined, mainly if this residue shall be used in conversion processes for energy generation. This research evaluated the energy potential of different biomass residues by means of thermogravimetry, using proximate analysis as a comparison standard. Furthermore, a calculation of the high heating value was carried out from the proximate analysis results in order to identify the fuel potential of each biomass. Six solid residues were selected for this research: sugar cane, pine-fruit shell, grape skin, wheat bran, wood sawdust and apple bagasse. Grape skin biomass presented the highest volatile content (78.6%) and the lowest fixed carbon content (11.9%). Whereas pine-fruit shell presented the lowest volatile content (65.4%) and the highest fixed carbon content (25.4%), also presenting the highest heating value of up to 20.2 MJ kg⁻¹, showing its fuel potential.

Key words: Residual biomass. Renewable energy. Thermogravimetry. Heating value.

Theme Area: Energy and renewable energies.



1 Introdução

Para suprir a alta demanda energética mundial, as fontes renováveis de energia cumprem cada vez mais uma função importante para um cenário equilibrado e sustentável. De acordo com *International Energy Outlook* (EIA, 2016), o consumo mundial de energia irá crescer 48% até o ano de 2040. A projeção apresentada inclui o aumento da energia comercializada para todas as fontes combustíveis, com destaque para as fontes renováveis, com um aumento de 2.6% no mesmo período. As energias renováveis incluem as energias hidráulica, eólica, solar e biocombustíveis como biomassa e resíduos.

Os combustíveis renováveis, em especial os biocombustíveis (incluindo resíduos sólidos municipais e resíduos industriais e agroindustriais), vêm se destacando devido às suas vantagens como fácil disponibilidade, baixo custo, baixo potencial poluidor (baixas emissões de SO_x) e neutralidade em relação à emissão de CO_2 uma vez que, participa no crescimento da biomassa por meio das reações de fotossíntese (BRAZ, 2014; DI BLASI, 2009; YUAN *et al.*, 2011). Para que biomassa seja aproveitada de forma eficiente, é importante o conhecimento de suas características, sobretudo quando se tem por finalidade seu uso em processos térmicos de conversão para geração de energia (KAZAGIC; SMAJEVIC, 2007). Tais processos são muito versáteis em relação ao uso de matérias-primas e constituem uma das alternativas mais viáveis para se produzir energia a partir de resíduos. Tecnologias de tratamento térmico incluem a incineração/combustão, a pirólise e a gaseificação.

A combustão ocorre em altas temperaturas (850 °C - 1200 °C) e pressão atmosférica, gerando gases como CO_2 e H_2O . Já a gaseificação pode ser realizada em temperaturas desde 550 °C até 1600 °C dependendo do agente gaseificante, da pressão e das outras condições de processo. Os principais gases gerados na gaseificação são o CO , H_2 , CO_2 , H_2O e CH_4 (ARENA, 2012). A pirólise da biomassa, por sua vez, é ocasionada pelo transporte de calor do gás circulante para o combustível, ocorrendo uma decomposição térmica e gerando diversos produtos (NEVES *et al.*, 2011). Essa conversão ocorre em temperaturas mais baixas que as da combustão, entre 500°C e 800°C, na ausência de agente oxidante. Resultam da pirólise três tipos de produtos: gases (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , NH_3 e vapores de hidrocarbonetos), líquido pirolítico (hidrocarbonetos/bio-óleo) e *char* (resíduo sólido) (ARENA, 2012; DI BLASI, 2009).

As propriedades químicas mais importantes para o uso da biomassa, e que identificam suas qualidades combustíveis, incluem a análise imediata, a análise elementar e o poder calorífico (GARCÍA *et al.*, 2012). Por meio da análise elementar pode-se encontrar os teores de C, H, O, N e S. Os três primeiros elementos são os mais importantes e abundantes. As biomassas possuem concentrações de O superiores à de outros combustíveis como o carvão mineral, porém, sua proporção de C e H é muito menor (VASSILEV *et al.*, 2010).

A análise imediata determina os teores de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF) e o procedimento é mais simples e barato em comparação ao da análise elementar. O teor de U é importante para avaliar os custos envolvidos na secagem da biomassa, afetando diretamente o desempenho do processo de conversão térmica. A MV inclui os gases liberados no aquecimento do combustível sólido em atmosfera inerte e sua composição pode incluir gases combustíveis como C_xH_y , CO ou H_2 e gases não combustíveis como CO_2 , SO_2 ou NO_x . O sólido resultante da decomposição térmica em atmosfera inerte, após a liberação dos voláteis, é chamado de *char*. O CF é o carbono sólido da biomassa presente no *char* após o processo de pirólise. O CF é um parâmetro muito útil para avaliar o potencial combustível do sólido, sendo a sua conversão em gases determinante para a taxa de reação dos processos de combustão e gaseificação, assim como para seu rendimento. Por fim, as CZ constituem a parte inorgânica remanescente no combustível sólido, após sua completa combustão. As bases de cálculo usadas para expressar a composição elementar e imediata de uma biomassa são mostradas na Figura 1.



- Bagaço de maçã (Bm): resíduo da fabricação do suco da fruta;

Os ensaios foram realizados em um TGA modelo DTG-60 da empresa Shimadzu, Japão, à pressão atmosférica. O analisador é constituído de forno e balança térmica, unidade de controle de fluxo e sistema de monitoramento da variação da massa e temperatura da amostra. O analisador ainda está acoplado a outros dois módulos externos: o controlador de temperatura (até 1000 °C) e o controlador de fluxo para os gases de purga e reações (até 500 ml min⁻¹).

A análise imediata foi realizada de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM E-1131-03 com modificações (ASTM, 2003; BORK, 2011; DOMENICO, 2013; PACIONI et al., 2016). Foram determinados sequencialmente os teores de U, MV, CF e CZ. O procedimento consistiu na utilização de uma massa inicial de biomassa de 40 mg, conforme o programa de análise térmica contendo 6 segmentos: (1) purga do sistema com N₂ (pureza 99.996 vol%) por 60 min; (2) aquecimento da amostra com N₂ a uma taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹ até a temperatura de 50 °C, permanecendo por 5 min; (3) aquecimento da amostra, também com N₂ à 50 °C min⁻¹, até a temperatura final de 110 °C, permanecendo por 5 min; (4) aquecimento da amostra com N₂ à 90 °C min⁻¹ até 950 °C, permanecendo nesta temperatura por 15 min; (5) resfriamento do forno até 800 °C; (6) injeção de ar sintético, até massa constante (queima completa). Todas as etapas foram realizadas com um fluxo de gás de 100 ml min⁻¹. As variações de massa foram medidas em intervalos de 1,0 s. Todas as medidas foram corrigidas utilizando uma análise em branco.

Os teores de MV, CF e CZ, em base seca, foram calculados de acordo com as expressões expostas no Quadro 1. Onde $m_{5,f}$ e $m_{4,i}$ são as massas final do segmento 5 e inicial do segmento 4, respectivamente. Ainda, $m_{6,f}$ e $m_{6,i}$ são as massas final e inicial do segmento 6, respectivamente.

Quadro 1 – Equações usadas no cálculo da análise imediata

	Análise	Equação
Equação 1	MV (%)	$MV = \left(\frac{m_{5,f} - m_{4,i}}{m_{4,i}} \right) \cdot 100\%$
Equação 2	CF (%)	$CF = \left(\frac{m_{6,f} - m_{6,i}}{m_{4,i}} \right) \cdot 100\%$
Equação 3	CZ (%)	$CZ = 100\% - MV - CF$

O poder calorífico superior (PCS) foi encontrado a partir dos resultados da análise imediata, considerando os dados em base seca (b.s.). Os resultados teóricos foram calculados por meio das expressões apresentadas no Quadro 2. Estas equações, em geral, apresentaram uma estimativa de erro inferior a 10% em relação aos dados experimentais para os materiais em estudo. As equações foram desenvolvidas de forma empírica e/ou fazendo uso de ferramentas matemáticas, constituindo correlações lineares.

Quadro 2 – Equações usadas no cálculo do poder calorífico superior

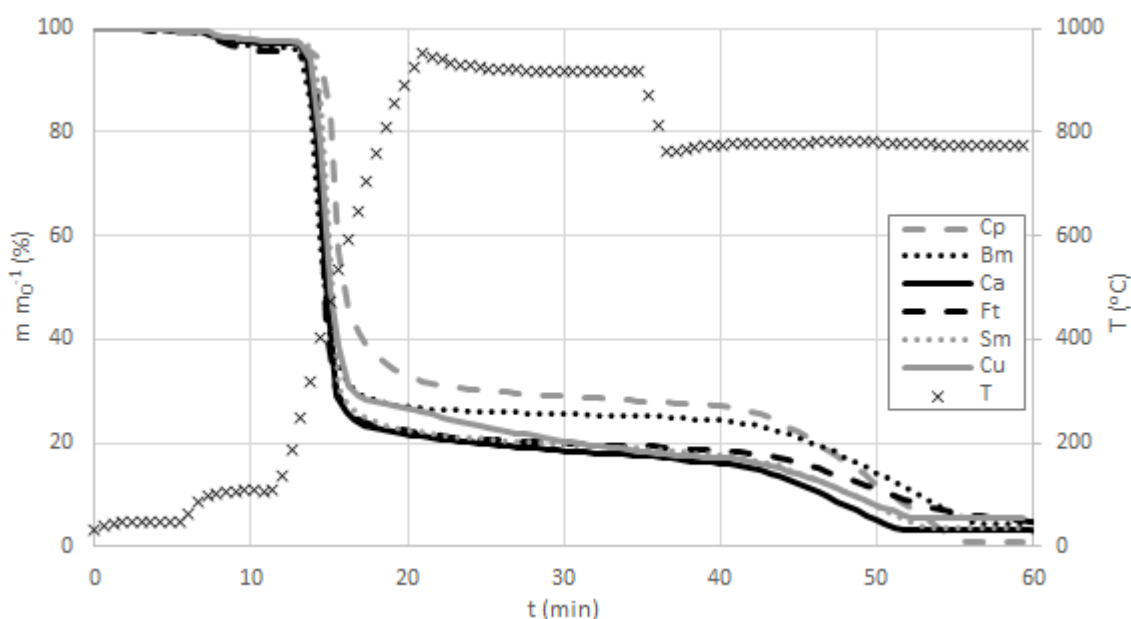
	Equação	Referência
Equação 4	$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,196 (CF) + 14,119 (MV)$	Demirbas <i>et al.</i> , 1997
Equação 5	$PCS (MJ kg^{-1}) = 19,2880 - 0,2135 \left(\frac{MV}{CF} \right) + 0,0234 \left(\frac{CF}{CZ} \right) - 1,9584 \left(\frac{CZ}{MV} \right)$	Nhuchhen & Salam, 2012
Equação 6	$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,3536 (CF) + 0,1559 (MV) - 0,0078 (CZ)$	Parikh; Channiwala & Ghosal, 2005
Equação 7	$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,3543 (CF) + 0,1708 (MV)$	Cordero <i>et al.</i> , 2001
Equação 8	$PCS (MJ kg^{-1}) = -10,81408 + 0,31330T$ $T = (CF) + (MV)$	Jiménez & González, 1991
Equação 9	$PCS (MJ kg^{-1}) = 19,914 - 0,2324 (CZ)$	Sheng & Azevedo, 2005



3 Resultados

A análise imediata constitui um procedimento fundamental de caracterização, permitindo a aproximação do comportamento da biomassa durante a sua conversão térmica. Os perfis termogravimétricos dos experimentos de análise imediata das biomassas Ca, Cp, Cu, Ft, Sm e Bm são mostrados na Figura 1. A perda de massa nos primeiros dois estágios, até a temperatura de 110 °C, corresponde à eliminação da água de superfície do sólido e matéria orgânica altamente volátil. O teor de U de uma biomassa revela o seu custo-benefício, já que quanto maior for este teor, menor será o poder calorífico disponível no sólido. De acordo com Pacioni (2013), as biomassas apresentam um teor de U elevado, podendo chegar até 90% em espécies *in natura*.

Figura 1- Perfil termogravimétrico para análise imediata das biomassas residuais



O aumento do teor de U torna necessário o projeto de equipamentos maiores e causa dificuldades na manutenção. Uma vez que a energia usada na evaporação não é recuperada, a umidade esgota uma quantidade considerável de energia liberada em uma planta de gaseificação (BASU, 2010). Além disso, segundo García *et al.* (2012), a U da biomassa promove uma atividade microbiana respiratória rápida, podendo deteriorar a qualidade física do combustível e dos gases da pirólise. As biomassas avaliadas neste trabalho apresentaram teores de U mais baixos (2,2 a 4,2%), fato este explicado pelo seu modo de preparação. Conforme recebidas, as amostras foram secas e armazenadas, evitando assim alterações em sua estrutura. Com isso, os teores de MV, CF e CZ, calculados pela análise termogravimétrica (Tabela 1) são fornecidos em base seca (b.s.).

Tabela 1 – Resultados da análise imediata

Biomassa	MV (%b.s.)	CF (%b.s.)	CZ (%b.s.)
Ca	77,5	13,1	9,5
Cp	65,4	25,4	9,2
Cu	78,6	11,9	9,6
Ft	73,8	15,0	11,2
Sm	76,2	13,9	9,8
Bm	66,9	18,9	14,2



No terceiro estágio, o qual finaliza após 15 min à 950 °C, ocorre à devolatilização ou pirólise da amostra, com a liberação dos compostos orgânicos voláteis. A MV é despreendida na forma de um gás que pode ser comburente ou não. As biomassas contêm elevados teores de MV, sendo biocombustíveis de fácil ignição. Ao final da pirólise, tem-se o sólido remanescente chamado de *biochar*. De acordo com a Tabela 1, o despreendimento da MV constitui o estágio de maior perda de massa para todas as amostras. Além disso, pode-se observar que a biomassa de Cu é a que possui o maior teor de MV em comparação às amostras avaliadas. Em ordem decrescente de teor de voláteis, tem-se: Cu > Ca > Ft > Sm > Bm > Cp.

No último estágio, a presença da atmosfera oxidante promove a queima do CF presente no sólido, restando apenas as CZ ao final da análise. A reação com ar sintético é uma reação de combustão parcial, $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$, exotérmica ($\Delta H = -123 \text{ kJ mol}^{-1}$) e heterogênea entre o gás e o *biochar*, a qual libera uma boa quantidade de energia, importante para reações endotérmicas à nível industrial (COLLOT, 2006). De acordo com a Tabela 1, a biomassa de Cp é a que possui o maior teor de CF entre todas as amostras, de 25,4%. Em ordem decrescente para o teor de CF, tem-se: Cp > Bm > Ft > Sm > Ca > Cu.

As CZ constituem a fração inorgânica do sólido. O teor de CZ pode variar de 1-40%, para o caso da madeira e resíduos agrícolas, respectivamente. Em temperaturas elevadas, como àquelas utilizadas no processo de combustão, as CZ podem fundir produzindo depósitos de escória nos fornos (GARCÍA *et al.*, 2012). Ainda, estudos tem comprovado que os elementos constituintes das cinzas, como o potássio e o cálcio, atuam como catalisadores, aumentando a reatividade do *biochar* em reações de gaseificação (PACIONI, 2013; DUPONT *et al.*, 2011). As biomassas estudadas apresentaram baixos teores de CZ quando comparadas a outros combustíveis sólidos, como o carvão mineral (DOMENICO, 2013). O maior teor de matéria inorgânica foi encontrado para a biomassa de Bm. A composição química das biomassas é muito variável, principalmente em relação às CZ, devido às grandes variações de U e diferentes tipos genéticos de matéria inorgânica presentes nas biomassas (VASSILEV *et al.*, 2010).

Por fim, é possível observar na Figura 1 e Tabela 1 que as biomassas residuais apresentam uma faixa estreita de variação da composição em base livre de U, conforme descrito no trabalho de Vassilev *et al.* (2010). Os resultados mostram teores relativamente baixos de CZ (9,2 a 14,2%) e altos teores de MV (65,4 a 78,6%), enquanto o CF variou entre 11,9 e 25,4%. Devido à grande quantidade de MV presente nas biomassas, esses biocombustíveis possuem maior facilidade de ignição mesmo em temperaturas relativamente baixas, quando comparadas aos combustíveis fósseis (GARCÍA *et al.*, 2012). Ainda, o elevado teor de MV contribui para o desenvolvimento da estrutura porosa do *biochar*, o que favorece o aumento da reatividade em processos térmicos, como por exemplo, na gaseificação (PACIONI *et al.*, 2016).

Os resultados dos valores calculados de PCS, utilizando as expressões fornecidas no Quadro 2, são apresentados na Tabela 2. As equações utilizadas, em sua maioria, constituem correlações lineares, que podem ser resolvidas por métodos como regressão linear e regressão por mínimos quadrados. Cada modelo é desenvolvido considerando os dados experimentais de sólidos combustíveis específicos (biomassas, carvões minerais, etc.).

Tabela 2 – Valores de poder calorífico superior em MJ kg⁻¹

Biomassa	Equações					
	4	5	6	7	8	9
Ca	16,7	17,8	16,6	17,9	17,6	17,7
Cp	19,1	18,5	19,1	20,2	17,6	17,8
Cu	16,4	17,7	16,4	17,6	17,5	17,7
Bm	17,8	18,1	17,0	18,1	16,1	16,6
Sm	16,9	17,9	16,7	18,0	17,4	17,6
Ft	17,1	18,0	16,7	17,9	17,0	17,3



Os resultados apresentados no Tabela 2 indicam que a biomassa Cp possui o maior poder calorífico em comparação à todas as amostras estudadas, de até $20,2 \text{ MJ kg}^{-1}$. Este resultado tem relação com o teor de carbono fixo, previamente encontrado por meio da análise imediata. Comparando os modelos teóricos aplicados para encontrar os valores de PCS, verifica-se uma boa concordância entre os resultados para cada amostra. De fato, estes modelos têm sido utilizados por diversos autores (DEMIRBAS *et al.*, 1997; NHUCHHEN & SALAM, 2012; PARIKH; CHANNIWALA & GHOSAL, 2005; CORDERO *et al.*, 2001; Jiménez & González, 1991; SHENG & AZEVEDO, 2005) os quais descrevem que os dados teóricos se aproximam muito dos dados experimentais, conforme descrito anteriormente. É importante destacar que os teores de MV, CF e CZ encontrados neste trabalho se encontram na mesma faixa de valores daqueles utilizados para a derivação dos modelos.

4 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial combustível de diferentes biomassas residuais originadas da região Sul do Brasil, por meio da determinação da análise imediata (por termogravimetria) e do poder calorífico superior teórico, por diferentes correlações. Todas as biomassas estudadas apresentaram elevados teores de matéria volátil, de até 78,6% (para a casca de uva). Já com relação ao carbono fixo, a amostra de casca de pinhão, apresentou um valor bem elevado, de 25,4%. Por fim, as biomassas apresentaram teores de cinzas relativamente baixos, de até 14,2% (para o bagaço de maçã). O poder calorífico representa a energia liberada na queima da amostra, na forma de calor. Logo, neste estudo, a biomassa de casca de pinhão, a qual apresentou o maior PCS (de até $20,2 \text{ MJ kg}^{-1}$) apresenta grande potencial de utilização em processos térmicos de conversão de energia.

Referências

- ARENA, Umberto. "Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review". **Waste Management** v. 32, n. 4, 2012, p. 625–639.
- ASTM.E 1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. 2003.
- BASU, P. "Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design". Elsevier, 2010.
- BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 2011. 147 f. Dissertação Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- International Energy Outlook, 2016. U.S. Energy Information Administration, EIA. (2016). Disponível em: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf). Acesso em: Outubro, 2017.
- BRAZ, Carlos eduardo mendes. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. 116f. Dissertação Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- ÇAKAL, G. O.; YÜCEL, Hayrettin; GÜRÜZ, A. G. "Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis". **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 80, n. 1, 2007, p. 262–268.
- COLLOT, Anne Gaëlle. "Matching gasification technologies to coal properties". **International Journal of Coal Geology** v. 65, n. 3–4, 2006, p. 191–212.
- CORDERO, T. *et al.* "Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials



from proximate analysis". **Fuel** v. 80, n. 11, 2001, p. 1567–1571.

DEMIRBAS, Ayhan *et al.* "Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics". **Energy Sources** v. 19, n. 8, 1997, p. 765–770.

DEMIRBAŞ, Ayhan; ARIN, Gönenç. "An overview of biomass pyrolysis". **Energy Sources** v. 24, n. 5, 2002, p. 471–482.

DI BLASI, Colomba. "Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars". **Progress in Energy and Combustion Science** v. 35, n. 2, 2009, p. 121–140.

DOMENICO, Michele Di. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013, 200p.

DUPONT, Capucine *et al.* "Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements". **Bioresource Technology** v. 102, n. 20, 2011, p. 9743–9748.

GARCÍA, Roberto *et al.* "Characterization of Spanish biomass wastes for energy use". **Bioresource Technology** v. 103, n. 1, 2012, p. 249–258.

JIMÉNEZ, L.; GONZÁLEZ, F. "Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels". **Fuel** v. 70, n. 8, 1991, p. 947–950.

KAZAGIC, A.; SMAJEVIC, I. "Experimental investigation of ash behavior and emissions during combustion of Bosnian coal and biomass". **Energy** v. 32, n. 10, 2007, p. 2006–2016.

MAJUMDER, A. K. *et al.* "Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal". **Fuel** v. 87, n. 13–14, 2008, p. 3077–3081.

NEVES, Daniel *et al.* "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products". **Progress in Energy and Combustion Science** v. 37, n. 5, 2011, p. 611–630.

NHUCHHEN, Daya Ram; ABDUL SALAM, P. "Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach". **Fuel** v. 99, 2012, p. 55–63.

PACIONI, Tatiana Ramos. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂: estudo cinético**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013, 134p.

PACIONI, Tatiana Ramos *et al.* "Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification". **Waste Management** v. 58, 2016, p. 221–229.

PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels". **Fuel** v. 84, n. 5, 2005, p. 487–494.

SHENG, Changdong; AZEVEDO, J. L. T. "Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data". **Biomass and Bioenergy** v. 28, n. 5, 2005, p. 499–507.

VASSILEV, Stanislav V. *et al.* "An overview of the chemical composition of biomass". **Fuel** v. 89, n. 5, 2010, p. 913–933.

YUAN, Shuai *et al.* "CO₂ gasification kinetics of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis". **Energy and Fuels**, v. 25, n.5, 2011, p. 2314–2321.