

TERMORRETIFICAÇÃO DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA

**Renan T. M. Brasil¹; Fabio M. Yamaji¹; Ana Larissa S. Hansted¹; Anne K. C. Accarini¹;
Walbert Chrisostomo¹**

1 - UFSCar – campus Sorocaba, Departamento de ciências ambientais, Sorocaba-SP

Resumo: O trabalho teve como objetivo verificar o comportamento do poder energético através da termorretificação. E analisar quimicamente o material termorretificado para compreender seu comportamento na combustão, e, com estes dados identificar as melhores condições de aproveitamento dos resíduos para a aplicação destes em biocombustível sólido, comparando também com o material não termorretificado. O material utilizado neste estudo é o eucalipto. Primeiramente a serragem do material foi triturada e classificada, utilizando o material que passou pela malha de 40 mesh e foi retida na malha de 60 mesh, para permitir análises químicas, e posteriormente submetidas à termorretificação. O tratamento no material se mostra apto para o aproveitamento energético pois o poder calorífico possui forte ligação com o teor de lignina e extrativos, e ambos possuem seu teor aumentado ao termorretificar o material. As amostras foram submetidas a análises químicas e imediatas. Ao final do estudo, a análise dos resultados permite entender a dinâmica e aproveitamento de sua combustão, além de determinar por meios químicos a validade dos dados obtidos, tornando viável a utilização destes materiais para a produção de biocombustível sólido.

Palavras-chave: Lignina, Eucalipto, Química.

Abstract: The paper aims to verify the power increase of the energy through thermal treatment. And chemically analyze the material thermally treated to understand their behavior in the combustion, and with these data to identify the best conditions of use to be applying on these solid biofuel, and also compared with material not thermally treated. The material used in this study is eucalyptus. First the sawdust material were classified to a particle passing through 40 mesh and retain by 60 mesh, to enable chemical analysis, and subsequently submitted to thermal treatment. The treatment shows positive for energy use because the calorific power has strong connection with the lignin content. The samples have been subjected to chemical analysis and immediate. At the end of the study, analysis of results allows us to understand the dynamics and reclamation of their combustion, and by chemical means to determine the validity of the data obtained. Making it practicable to use these materials for the production of solid biofuel.

Keywords: Lignin, Eucalyptus, Chemistry.

1. INTRODUÇÃO

A energia e o meio ambiente são problemas mundiais, é necessária uma mudança nos padrões de obtenção de energia, mudança esta que deve ser realizada em duas vias: melhorar a eficiência das tecnologias e substituir combustíveis fósseis por materiais renováveis.

As energias renováveis representam 44,1%, e se regeneram naturalmente num curto espaço de tempo e não renováveis representam 55,9%, as quais demoram milhões de anos para se transformarem em combustível. (BRASIL, 2012).

Nesse contexto, a utilização da biomassa para gerar energia é estudada como uma das alternativas para a substituição de combustíveis não renováveis. A biomassa pode ser convertida em combustível sólido, líquido ou gasoso. (CHRISOSTOMO, 2011).

A biomassa é geralmente definida como um material hidrocarboneto composto principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio; o enxofre e outros minerais também estão presentes em menores proporções. (YAMAN, 2003).

O uso da biomassa tem um aspecto ambiental favorável já que a emissão de CO₂ da queima da biomassa na atmosfera geralmente é compensada pela absorção no plantio da nova biomassa (INGHAM, 1999). E o uso da madeira para produção de energia apresenta menores problemas de poluição quando comparada aos combustíveis fósseis, tendo em vista que a madeira possui um baixo teor de enxofre (CUNHA et al., 1989). Além disto, estudos da madeira como combustível, evidenciam que a combustão direta da madeira é sem dúvida o processo mais simples e econômico de se obter energia (EARL, 1975).

O caráter sustentável da biomassa é de suma importância nos países em desenvolvimento, haja vista que tradicionalmente a lenha e o carvão são as fontes energéticas mais utilizadas para o cozimento de alimentos e aquecimento de domicílios; frequentemente ocorre a exploração de florestas nativas para obtenção desses combustíveis, prejudicando a manutenção das matas nativas (KAREKESI et al., 2004).

Entretanto, existem desvantagens relacionadas à biomassa na produção de energia, tais como um poder calorífico inferior se comparado ao carvão mineral e derivados de petróleo e as dificuldades de estoque, armazenamento e transporte, consequências da baixa densidade que os resíduos possuem (GRAUER e KAWANO, 2008). Assim, métodos para reverter e minimizar as desvantagens mencionadas têm sido estudados e testados. Um deles é a compactação, uma alternativa para aproveitar os resíduos vegetais e facilitar o transporte (FILIPPETTO, 2008).

A biomassa, é o quarto recurso energético mais utilizado, fornecendo através da sua combustão aproximadamente 14 % das necessidades energéticas mundiais. Em alguns países em desenvolvimento, a biomassa chega a ser a mais importante fonte de energia (DEMIRBAS, 2004). Os resíduos da biomassa podem ser utilizados como combustíveis sólidos, para a produção de energia nas condições em que se encontram, sob controle de umidade; podem também ser transformados em partículas menores através de processos mecânicos, ou ainda, compactados na forma de briquetes e *pellets* (VALE e GENTIL, 2008). Uma das formas de se utilizar os resíduos lignocelulósicos, mitigando as desvantagens dos resíduos in natura, é pela sua compactação, produzindo briquetes ou pallets. A compactação dos resíduos aumenta sua densidade, seu poder calorífico, que é a quantidade de calor liberadas na combustão completa de uma unidade de massa do combustível, e sua resistência. (GONÇALVES, 2013).

Pode-se denominar como resíduo todo o material descartado durante ou após um processo produtivo, sendo possível empregá-lo como matéria-prima para diversos outros processos, como utilizá-lo na produção de biocombustíveis, o que reduz custos e agrega valor ao resíduo (VALE e GENTIL, 2008). A denominação “resíduo lignocelulósico” é devida à presença da lignina e celulose na composição desses materiais, que representam a fração mais expressiva da biomassa vegetal. Esses resíduos são constituídos por três principais componentes a lignina, a celulose e as hemiceluloses (polioses), que juntas perfazem mais de 90% da massa seca total (PANDEY et al., 2000).

O poder calorífico, o teor de umidade, a densidade e a análise imediata se destacam como as propriedades mais importantes da madeira para sua utilização como combustível. (BRITO e BARRICHELO, 1978). Ainda é importante ressaltar que o teor de umidade da madeira a ser usada como combustível seja reduzido, diminuindo assim o manejo e o custo de transporte, agregando valor ao combustível. (EARL, 1975). Pois segundo CUNHA et al. (1989), quanto maior o conteúdo de umidade da madeira, menor é o seu poder de combustão, devido ao processo de evaporação da umidade, o qual absorve energia em combustão.

A termorreificação é um tipo de tratamento que utiliza a temperatura para aumentar a resistência natural e melhorar a estabilidade dimensional. É um procedimento simples, podendo ser reproduzido em larga escala (BRITO, 2013). Durante o tratamento da termorreificação ocorrem alterações físicas, químicas e mecânicas, à medida que os níveis de

temperatura são elevados, e agrega maior valor ao produto final (RODRIGUES e ROUSET, 2009).

Ainda segundo Rousset (2009) um tratamento a 220 °C modifica estruturalmente a lignina, porém não faz com que o conteúdo de lignina seja alterado, mostrando que ainda é possível trabalhar o aproveitamento energético.

2. METODOLOGIA

O resíduo utilizado foi escolhido pela produção abundante e disponibilidade no Brasil. Sendo ele: cavaco de *Eucalyptus*. O mesmo foi armazenado em sacos plásticos e foi lacrado para conservar suas condições físicas até o momento das análises.

2.1. Preparo das amostras

As amostras foram trituradas em um moinho Willey, e classificadas, sendo utilizado o material que passou pela malha de 40 Mesh e ficou retido na malha de 60 Mesh. E seca, em uma estufa, até a retirada de toda a umidade.

2.2. Termorretificação do material

Para realizar a termorretificação foram inseridas 7g de amostra em um cadinho e posteriormente vedada para impedir a entrada de ar entre a amostra e os cadinhos, evitando a queima da amostra por oxigênio. Após estas etapas de preparação, cada amostra passou por um tratamento de termorretificação em uma mufla com quatro tratamentos: 140, 170, 200 e 250°C. A variação de massa das amostras foi contabilizada conforme a Equação 1.

$$VM = \frac{(M_1 - M_2) \times 100}{M} \quad (1)$$

Em que: VM a variação da massa, em %; M1 é a massa inicial do cadinho mais a amostra; M2 é a massa final do cadinho mais a amostra e M é a massa da amostra seca inicial.

2.3. Teor de voláteis, cinzas, carbono fixo e poder calorífico

Para a determinação de teor de voláteis foi utilizado 1 g de amostra isenta de umidade. A amostra foi adicionada em um cadinho de porcelana com tampa e posicionada na porta do forno mufla previamente aquecida a (900 ± 10) °C, permanecendo nessa posição durante 3

minutos. Após este período, o cadinho foi colocado na mufla (900 ± 10) °C durante 7 minutos com a porta fechada. Após o aquecimento o cadinho foi esfriado em dessecador com sílica gel, até massa constante.

O teor de material volátil é determinado pela Equação 2.

$$MV = \frac{(M_1 - M_2) \times 100}{M} \quad (2)$$

Em que: MV é o teor de material volátil, em %; M1 é a massa inicial do cadinho mais a amostra; M2 é a massa final do cadinho mais a amostra e M é a massa da amostra seca.

Para a análise de teor de cinzas foi utilizado 1 g de amostra isenta de umidade. A amostra foi adicionada em um cadinho de porcelana, previamente seco e tarado e levada a Mufla (600 ± 10) °C por um período de 4 horas. Após a queima o cadinho foi esfriado em dessecador com sílica gel, até massa constante.

O teor de cinzas foi calculado com base na massa seca do resíduo, de acordo com a Equação 3.

$$CZ = \frac{(M_1 - M_0) \times 100}{M} \quad (3)$$

Em que: CZ é o teor de cinza, em %; M0 é a massa do cadinho; M1 a massa do cadinho mais o resíduo após combustão e M a massa da amostra seca a 0% de umidade.

Segundo a norma NBR 8112, o teor de carbono fixo é calculado subtraindo-se de 100% a soma dos teores de materiais voláteis e de cinzas, conforme a Equação 4.

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (4)$$

Em que: CF teor de carbono fixo; CZ teor de cinzas e MV teor de voláteis, ambos em porcentagem.

O poder calorífico foi determinado após a termorretificação, com a amostra seca. Para realização das análises foi utilizado um calorímetro adiabático.

2.4. Teor de extrativos

A determinação dos teores de extrativos foram realizadas em um aparelho Soxhlet utilizando primeiramente cicloexano/etanol (1:1 v/v), em seguida apenas etanol e por fim água quente destilada. Seguindo as normas TAPPI T204 cm-97. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração.

O teor de extrativos foi calculado de acordo com a Equação 5.

$$Ext = \frac{(M_1 - M_2) \times 100}{M_1} \quad (5)$$

Em que: M1 a massa da amostra de resíduo seco antes da extração e papel filtro; M2 a massa da amostra de resíduo seco após a extração e papel filtro; M é massa da amostra seca; E Ext, a porcentagem do teor de extrativos das amostras.

2.5. Teor de Lignina Klason insolúvel

A lignina Klason insolúvel foi determinada seguindo a norma TAPPI T222 om-98. A lignina, retida no funil, foi seca ao ar livre por um período de 8 horas, evitando que o papel filtro queime devido ao ácido utilizado no processo, e posteriormente em estufa à 105 °C por um período de 4 horas, sendo em seguida resfriada em dessecador com sílica gel e pesada em balança analítica até massa constante.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 6.

$$\%LigninaKlason = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (6)$$

Em que: M1 a massa de lignina Klason insolúvel seca; M2 é a massa da amostra seca inicial; %LigninaKlason é a porcentagem do teor de lignina Klason insolúvel das amostras de resíduos.

2.6. Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado utilizando a apostila de procedimentos para análise lignocelulosica da Embrapa Doc 236. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem.

O conteúdo de holocelulose foi determinado a partir da Equação 7.

$$\%TH = \frac{(MFH - MF)}{MA} \times 100 \quad (7)$$

Em que: %TH o teor de holocelulose em porcentagem; MF é a massa do papel filtro seco; MA é a massa da amostra inicial; E MFH a massa do papel filtro somada à massa de holocelulose após secagem em estufa.

2.7. Teor de alfacelulose

Para realizar a extração da alfacelulose foi seguida a norma TAPPI T203 cm-99. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem.

O conteúdo de alfacelulose foi determinado a partir da Equação 8.

$$\%TA = \frac{(MFA - MF)}{MA} \times 100 \quad (8)$$

Em que: %TA o teor de alfacelulose em porcentagem; MFA a massa do papel filtro somado a massa da alfacelulose após secagem na estufa; MF a massa do papel filtro seco; E MA é a massa da amostra inicial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos após a termorretificação não foram como o esperado, uma vez que os tratamentos a 140 e 170°C não foi observado mudanças tanto em sua massa, quanto em sua coloração, o único tratamento com diferenciação tanto em massa quanto coloração foi o tratamento a 200°C. Após este fato o plano inicial foi alterado, inserindo um novo tratamento a 250°C, que por sua vez, obteve um resultado satisfatório.

O tratamento térmico do material sob uma temperatura de 200°C causou uma redução de 18,5% de sua massa inicial, enquanto no tratamento a 250°C a redução foi de 40,8%. Evidenciando uma faixa de diferença muito ampla. Entretanto, a análise de densidade indicou a mesma densidade para todas as amostras.

Na tabela 2 estão os valores médios dos teores de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo dos materiais a 200, 250°C e não termorretificado.

Tabela 2. Análise imediata das amostras em porcentagem e Poder calorífico em J/g.

	Teor de Voláteis	Teor de Cinzas	Carbono Fixo	Poder Calorífico
Eucalipto 200°C	70	4	26	20.775
Eucalipto 250°C	53,8	8,9	37,3	24.012
Eucalipto Não Termorretificado	83,2	1,8	15	20.119

A alta taxa de carbono fixo encontrado no material tratado tanto a 200 quanto a 250°C pode ser devido a maior resistência a degradação térmica da lignina e seus compostos em comparação com outros componentes lignocelulósicos. Segundo Rousset (2009) um tratamento térmico acima de 200°C modifica estruturalmente a lignina, porém não faz com que o conteúdo de lignina seja alterado. Evidenciando então, que mesmo modificada, sua composição continua a mesma.

O teste de poder calorífico indicou um ganho pequeno de poder de queima no material termorretificado a 200°C, porém o ganho na termorretificação a 250°C foi muito maior, indicando ser um bom tratamento.

Na tabela 3 estão apresentados os valores médios obtidos na análise química das amostras.

Tabela 3. Análises químicas em %.

	Extrativos	Lignina Klason	Holocelulose	Alfacelulose*
Eucalipto 200°C	5	32,1	61,8	88,7
Eucalipto 250°C	4,1	44,3	51,5	92
Eucalipto Não Termorretificado	5,9	25,4	68,7	70

(*) A Alfacelulose é medida como componente da Holocelulose.

Foi notável o aumento de lignina Klason insolúvel após o tratamento térmico, o que já era esperado. E uma leve queda nos níveis de extrativos, provavelmente devido à perda durante a termorretificação.

Com todos os resultados obtidos é possível verificar a eficácia do tratamento térmico utilizado, podendo vir a ser uma alternativa para a solução do gasto com transporte do produto, uma vez que após o tratamento térmico existe um maior ganho por unidade de matéria.

4. CONCLUSÕES

O tratamento térmico exibe um aumento do aproveitamento energético, devido claramente ao aumento de lignina, e conseqüentemente carbono fixo.

Entretanto, embora as análises químicas e físicas indicaram um maior aproveitamento energético, para o tratamento de 200°C o aumento do poder calorífico foi de apenas 3,26%. E o tratamento de 250°C apresentou um ganho de 19,34%, tornando viável o uso deste método para a produção de energia.

Do ponto de vista energético, o material termorretificado a 250°C possui um melhor aproveitamento, que em larga escala pode gerar ganhos válidos.

REFERÊNCIAS

BRITO, J. O. Usos diretos e propriedades da madeira para geração de energia. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais.

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. aspectos técnicos da utilização da madeira e carvão vegetal como combustíveis. In: Seminário De Abastecimento Energético Industrial Com Recursos Florestais. São Paulo, p. 101-137, 1982.

BRASIL, D.S.; MARTINS, M.P.; NAKASHIMA, G.T.; YAMAJI, F.M. use of sugarcane bagasse and candeia waste for solid biofuels production. FLORESTA, Curitiba, PR, v. 45, n. 1, p. 185 - 192, jan. / mar. 2015.

CRUZ, M. P. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de eucalyptus. Quim. Nova, Vol. 29, No. 3, 459-466, 2006.

CHRISOSTOMO, W. Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido. 2011. 80f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.

CHRISOSTOMO, W.; YAMAJI, F.M.; PROVEDEL, M.; BRASIL, R.T.M.; PIRES, A.A.F.; CARVALHO, A.J.F. Análise imediata da biomassa por termogravimetria. In: 8º Congresso Internacional de Bioenergia, 2013, São Paulo-SP.

DE MOURA, L.F.; BRITO, J.O.; JÚNIOR, G.B. Efeitos da termorretificação na perda de massa e propriedades mecânicas de *eucalyptus grandis* e *pinus caribaea* var. *Hondurensis*. FLORESTA, Curitiba, PR, v. 42, n. 2, p. 305 - 314, abr./jun. 2012.

FILIPPETTO, D. Briquetagem de resíduos vegetais: viabilidade técnico-econômica e potencial de mercado. 2008. 74f. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.



FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultra structure and reactions. New York. Walter de Gruyter. p. 66-105, 1989. JENKINS, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr., T.R., Miles, T.R. Combustion properties of biomass. Fuel Processing Technology, v. 54, p. 17-46, 1998.

GONÇALVES B.F.; YAMAJI, F.M.; FERNANDEZ, B.O.; Da RÓZ, A.L.; FLORIANO, F.S. Caracterização e comparação entre diferentes granulometrias de serragem de *eucalyptus grandis* para confecção de briquetes. Rev. Inst. Flor. v. 25 n. 2 p. 205-213 dez. 2013.

JARA, E.R.P. O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989.

JENKINS, B. M. Fuel Properties for Biomass Materials. International Symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels. May, Delhi, India, p. 21-23, 1990.

MARTINS, A. F. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. Quim. Nova, Vol. 30, No. 4, 873-878, 2007.

POUBEL, D.S.; GARCIA, R.A.; DOS SANTOS, W.A.; OLIVEIRA, G.L.; ABREU, H.S. efeito da termorreificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea*. Cerne, Lavras, v. 19, n. 3, p. 391-398, jul./set. 2013.

QUIRINO, W. F. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulosicos. Publicado na Revista da Madeira nº 89 abril 2005 pag 100-106.

REN, J.L.; SUN, R.C. cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. cap. 4, p. 73-76.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. Revista Árvore, v. 30, n. 6, p.1009-1016, 2006. 1009-1016, 2006.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Tappi Test Methods, 1993.

VASCONCELOS, G. C.; VERÍSSIMO, L. A. C.; SILVEIRA, A. A.; BIANCHINI, S. Energia lignocelulósica da biomassa: uma perspectiva sustentável. II Congresso Brasileiro de Agroecologia. Rev. Bras. Agroecologia, v. 2, n. 1, fev. 2007.

ZANUNCIO, A.J.V.; FARIAS, E.S.; DA SILVEIRA, T.A. termorreificação e colorimetria da madeira de *eucalyptus grandis*. Floresta E Ambiente. 21(1):85-90. 2014.