DOSSIÊ

ESTABILIDADE TÉRMICA DE CARVÕES DE SABUGO DE MILHO PRODUZIDOS VIA MICRO-ONDAS

THERMAL STABILITY OF CORNCOB CHARCOAL PRODUCED BY MICROWAVES

Carolina M. Santos[3]
Leandro S. de Oliveira[4]
Adriana S. França[5]

Submissão: 04/08/2017 Aceite: 01/10/2017

Resumo: Este estudo teve como objetivo a caracterização da degradação térmica de carvões produzidos via micro-ondas a partir de sabugo de milho. Por análise termogravimétrica foi possível identificar três fases de decomposição do material, sendo essa característica observada também para os carvões. Notou-se que houve diferença significativa no tempo de preparo entre as diferentes granulometrias, porém, quando comparado ao tempo despendido em forno mufla (Marconi, Modelo 385/3), as diferenças entre tempo de preparo são desprezíveis. A estabilidade térmica dos carvões para as diferentes granulometrias estudadas não apresentou grandes diferenças, tendo os carvões apresentado rendimento final entre 20-25%.

Palavras-chave: Sabugo de milho. Carvão. micro-ondas.

Abstract: The aim of this work was to characterize the thermal degradation of charcoals produced by microwave treatment of corncobs. Thermogravimetric analysis allowed the identification of three phases of material decomposition, with this characteristic being also observed for the charcoals. It was observed that there was a significant difference in the preparation time between the different granulometries; however, when compared to the time necessary for carbonization in a muffle oven, such diferences were negligible. The thermal stability of the charcoals of different granulometries did not show significant diferences, with the produced charcoals presenting final yields in the range of 20 to 25%.

Keywords: Corncob. Coal. Microwave.

[3] M.ª. Universidade Federal de Minas Gerais. E-mail: carolmonteiro@ufmg.br
[4] Dr. Universidade Federal de Minas Gerais. E-mail: leandro@demec.ufmg.br
[5] Dr.ª. Universidade Federal de Minas Gerais E-mail: drisfranca@gmail.com

Introdução

Os combustíveis fósseis são responsáveis por cerca de 80% do consumo energético mundial, sendo o carvão mineral o mais utilizado nos tempos modernos, porém, caracteriza-se também como o mais poluente. Não é renovável e as reservas podem extinguir-se no futuro (Franco e Diaz, 2009; Abas *et al.*, 2015; Mohr *et al.*, 2015).

Nos últimos anos a utilização de energias renováveis vem recebendo maior atenção devido à vasta gama de biocombustíveis disponíveis, seu alto desempenho e baixas emissões de gases poluentes. Nesse aspecto, a biomassa enquadra-se como potencial fonte de energia renovável (Tabakaev *et al.*; Guo *et al.*, 2015). Sua principal aplicação é em caldeiras, podendo ser utilizada de forma direta ou conjunta com carvão mineral (Jayaraman *et al.*, 2017).

Para o desenvolvimento e a instalação de plantas termoquímicas de conversão há a necessidade de se conhecer profundamente a composição, os parâmetros de combustão e a cinética do processo dos materiais a serem utilizados, nesse aspecto, a utilização de técnicas como a termogravimetria é de extrema importância (Jayaraman *et al.*, 2017).

Um dos principais processos de conversão é a pirólise, que pode ser realizada em fornos mufla ou reatores, porém, a utilização da técnica de micro-ondas tem ganhado grande visibilidade no decorrer dos anos (Holland, 1994). Essa técnica permite um melhor controle do processo e da produção seletiva dos compostos devido à uniformidade de temperatura atingida na mistura dos reagentes utilizados, além disso, os materiais orgânicos possuem a capacidade de absorver as micro-ondas e convertê-las em energia calorífica, podendo assim elevar o seu potencial energético (Mushtaq *et al.*, 2014).

Utilizar biomassa como recurso energético ainda é um grande desafio devido a suas particularidades, porém, o volume exorbitante de material disponível é um dos principais fatores a seu favor. Terceiro no ranking mundial de produção de milho, o Brasil gerou cerca de 15 milhões de toneladas de

sabugo, decorrentes do processamento industrial, na safra de 2015/2016 (Conab, 2016). Sem aplicação aparente sua disposição final inadequada, além de gerar danos ambientais, torna-se um problema econômico para o empreendimento.

A aplicação da técnica de micro-ondas em sabugo de milho tem como principal objetivo a separação de compostos de interesse como, por exemplo, furfural (Ren *et al.*, 2016) e açúcares (Deng *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2017), não tendo sido encontrado na literatura sua utilização para a produção de carvões com finalidade energética.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo o estudo da degradação térmica de sabugo de milho e de carvões dessa biomassa produzidos em forno micro-ondas, com o intuito de gerar dados para a discussão da potencial aplicabilidade desse material como possível fonte alternativa de energia.

Materiais e métodos

Preparação da biomassa

Foram utilizados sabugos de milho, plantados e colhidos em um sítio em Belo Horizonte, Minas Gerais. Os sabugos foram lavados com água destilada e detergente, reduzidos a fragmentos e dispostos em estufa de secagem e esterilização a 105 °C até secagem. Após essa etapa, os pedaços secos de sabugo foram triturados em moinho de rotor seguido de peneiramento, passante em peneira ABNT nº 20, 35, 60 e 100 mesh. Após estes tratamentos, o extrato remanescente foi levado ao Forno micro-ondas (Sharp carousel, modelo r 3a87, 2.450 MHz) em potência máxima até o início da combustão.

Análises Térmicas

Foi utilizado o analisador térmico TGA-51 da Shimadzu. As amostras foram dispostas em cadinhos de alumínio, utilizando nitrogênio como gás de

arraste, com vazão de 100 $ml.min^{-1}$ e taxa de aquecimento de 10 °$C.min^{-1}$ até 600 °C. A massa das alíquotas analisadas variou entre 20 a 20,05 mg.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS)

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de raios-x por dispersão de energia acoplado da marca Hitachi TM3000. As amostras foram colocadas em fitas de carbono e analisadas nos aumentos de 2000 e 2500 vezes. Quatro regiões, escolhidas de forma aleatória, foram utilizadas para análise qualitativa dos elementos presentes nas amostras.

Resultados e discussões

Tempo de produção dos carvões

A conversão térmica por meio de forno micro-ondas, diferentemente do forno mufla convencional onde o calor transfere-se das camadas mais superficiais para as mais internas do material, dá-se por aquecimento dielétrico por micro-ondas, sendo realizado por polarização dipolar e condução iônica (Kappe *et al.*, 2009). Confere o aquecimento seletivo dos constituintes da matéria-prima que absorvem as micro-ondas mais intensamente como, por exemplo, a água. Assim, de forma geral, a biomassa necessita de menos pré-tratamentos como trituração e secagem, elevando assim o seu potencial energético (Luque *et al.*, 2012). Apresentam-se na Tabela 1 os tempos de produção dos carvões de sabugo de milho em forno-micro ondas para as diferentes granulometrias estudadas.

Tabela 1. Tempo despendido para a produção dos carvões de sabugo de milho em diferentes granulometrias em forno micro-ondas.

Granulometria (mesh)	Tempo
20	7 minutos 45 segundos
35	5 minutos
60	3 minutos 45 segundos
100	3 minutos 26 segundos

Nota-se que o tempo de produção reduziu com a diminuição do tamanho da partícula do material. Devido ao aumento da área superficial de contato, a amostra torna-se mais homogênea, e, assim, mais representativa (Novák, 1999).

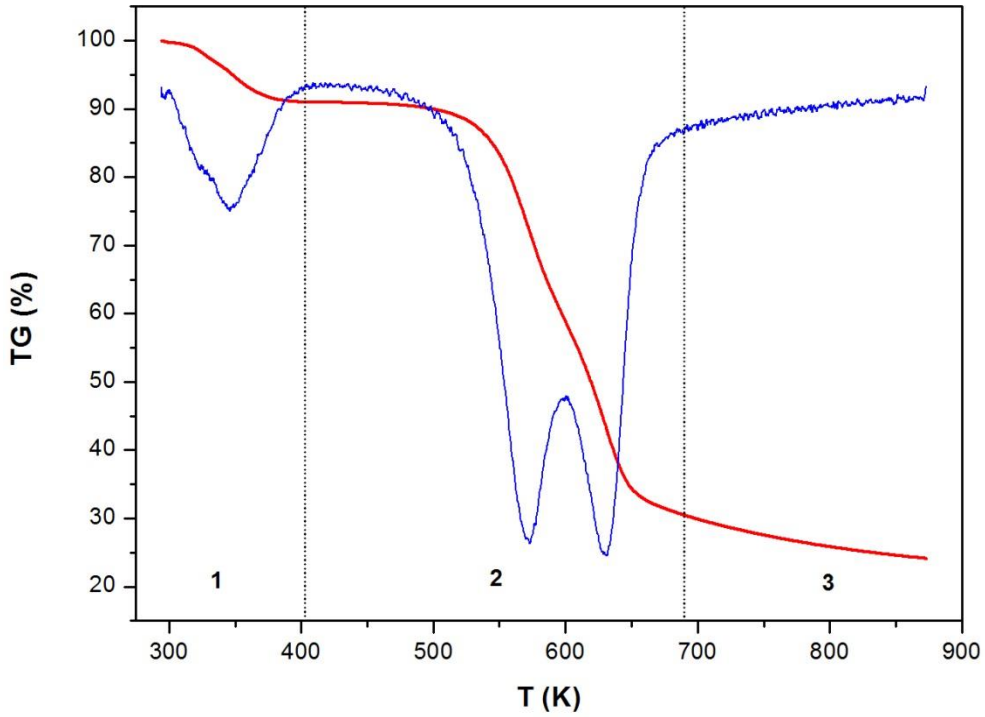
Observa-se que a diferença entre os tempos finais de produção dos carvões variou de forma considerável entre as granulometrias estudadas, onde o tempo de produção para a menor granulometria foi de cerca de metade do tempo utilizado para a de maior granulometria. Em forno mufla convencional, com taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}, despende-se no mínimo 30-40 minutos para a produção de carvões, nesse aspecto, a utilização da tecnologia de micro-ondas possui grande vantagem, pois, diminuiu consideravelmente o tempo de produção, para uma média de ±5 minutos.

Estabilidade térmica das amostras

Conforme o tipo de cultura, modo e condições edafoclimáticas de cultivo, dentre outros fatores, varia a composição química dos materiais orgânicos (Wang *et al.*, 2012). Essas particularidades, além da grande heterogeneidade de sua estrutura, fazem com que o processo de conversão térmica seja extremamente complexo devido ao grande número e diversidade das reações que transcorrem (Damartzis *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015). As proporções de celulose, hemicelulose, lignina, e a presença de sais inorgânicos, podem interferir diretamente no comportamento térmico da biomassa (Conesa *et al.*, 2014), pois esses constituintes apresentam comportamentos térmicos distintos devido às diferenças inerentes de suas estruturas químicas.

Apresenta-se na Figura 1 a análise termogravimétrica e sua derivada da amostra seca de sabugo de milho, em atmosfera inerte, podendo ser observada a grande complexidade da amostra. Nota-se que durante o processo de degradação térmica até 600 °C houve três eventos de decomposição térmica, onde cerca de 75% da biomassa foi degradada, havendo ao final um percentual de cerca de 25% de resíduo.

Figura 1. Curvas TG e DTG da amostra seca de sabugo de milho, na taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C, em atmosfera de nitrogênio.



O primeiro evento de degradação observado, até aproximadamente 110 °C está relacionado à desidratação do material, onde a amostra apresentou cerca de 10% de umidade.

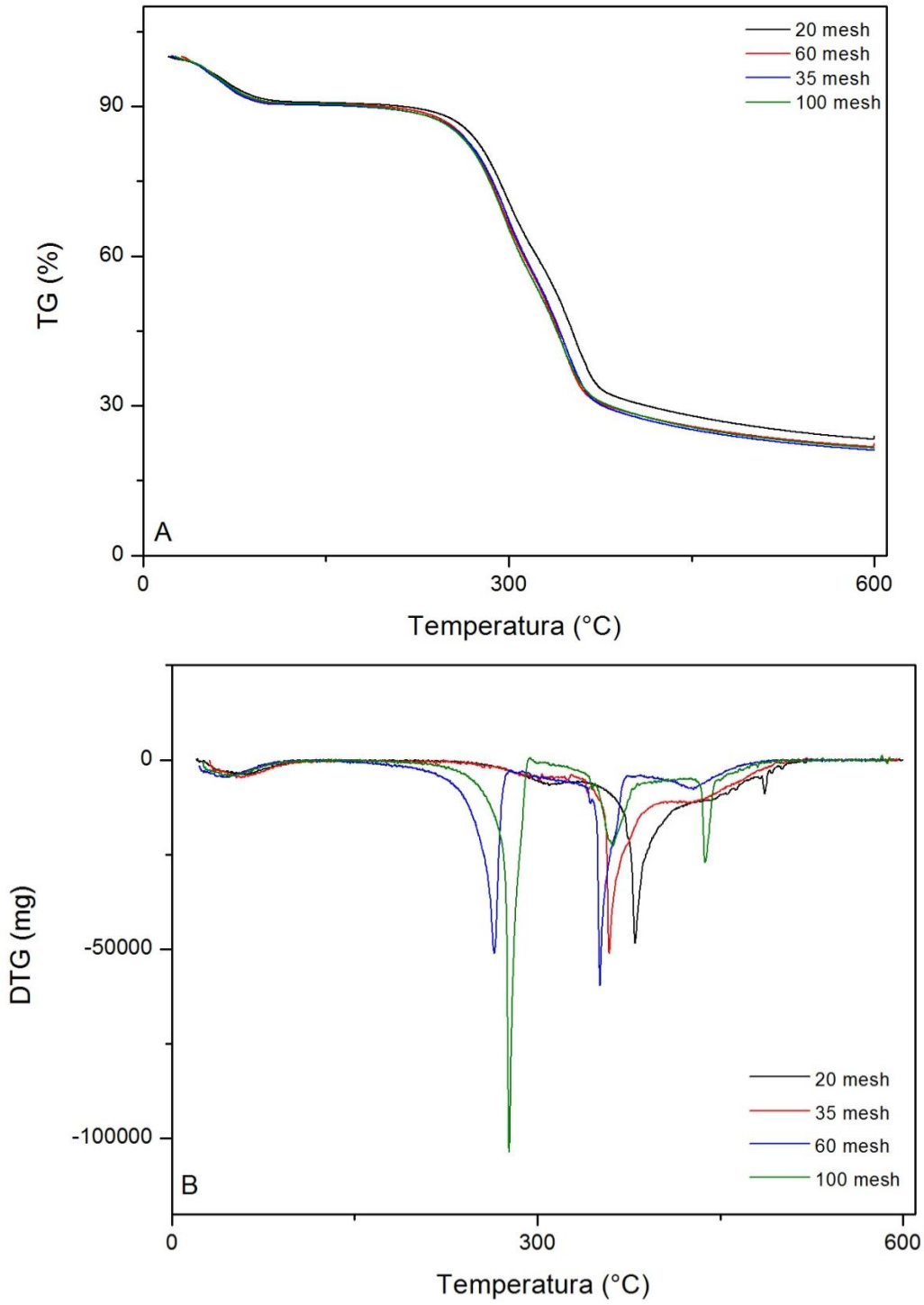
No segundo evento, de 220 °C a 380 °C observa-se a mais intensa degradação do material, na região característica da degradação da celulose e da hemicelulose presentes (Gašparovič *et al.*, 2010), correspondente a uma perda de massa de cerca de 70%. Observam-se dois picos da DTG, o primeiro a 295 °C e o segundo a 350 °C, sendo que no segundo pico nota-se sobreposição, indicando compostos distintos com reatividades diferentes (Vamvuka *et al.*, 2003; Kok e Özgür, 2013).

O terceiro evento, a partir de 385 °C se refere à continuação da decomposição da lignina, que se iniciou no estágio anterior (Bartkowiak e Zakrzewski, 2004), caracterizando eventos com baixas taxas de decomposição. Nessa região, obteve-se 5 % de perda de massa, com 25% de produto final.

As curvas TG e DTG dos carvões produzidos (Figura 2) quando comparadas a amostra seca (Figura 1), são semelhantes, podendo serem

observadas as três diferentes etapas de degradação em todas as amostras, indicando que, mesmo após tratamento térmico via micro-ondas, ainda se fazem presente na constituição dos carvões os componentes lignocelulósicos da biomassa.

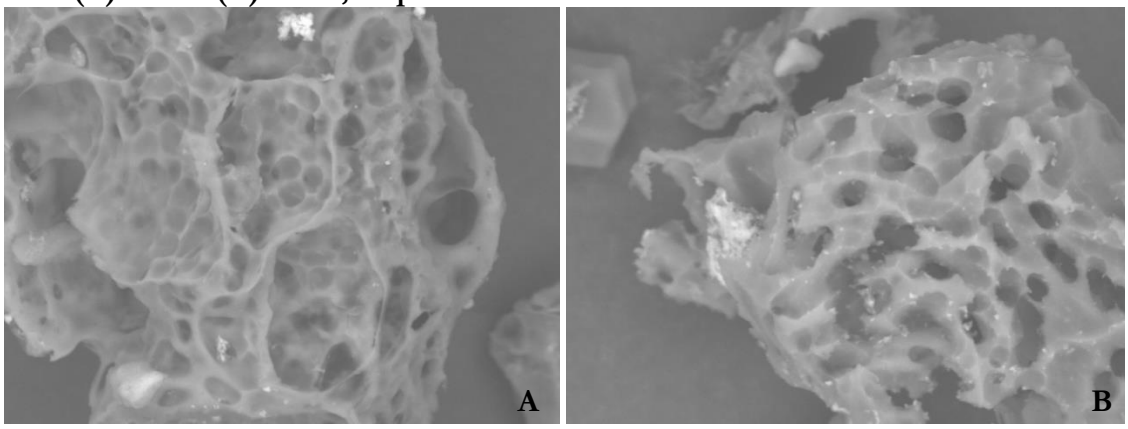
Figura 2. Curvas TG (A) e DTG (B) dos carvões de sabugo de milho produzidos em forno micro-ondas, em atmosfera inerte, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C.



Analisando-se as curvas DTG observa-se que os biocarvões não apresentaram diferenças no perfil das curvas. As dessemelhanças de intensidade e deslocamento observadas podem ser atribuídas a maior homogeneidade das amostras de menor granulometria, estas que possuem maior contato com os gases do processo e, fornecem curvas mais refinadas e precisas. Pelas curvas TG percebe-se que o biocarvão de 20 mesh apresentou a maior estabilidade térmica, com produto residual de aproximadamente 25%. Os demais biocarvões apresentaram produto residual na faixa dos 20%.

As análises de microscopia eletrônica (Figura 3) revelaram um material extremamente poroso, com superfície de poros esféricos, estruturados e heterogêneos. De acordo com Salema e Ani (2012) e Miura *et al.* (2004) na pirólise de biomassa em micro-ondas há a formação de gás dentro das partículas do material, e, estes formam canais conforme vão saindo do material, conferindo esse aspecto à amostra. Além disso, é possível observar o acúmulo de grânulos de coloração clara na superfície do material que, de acordo com a análise de EDS, pode ser associado à presença de potássio. Além do potássio, as análises de EDS indicaram a presença de carbono, oxigênio, cálcio e fósforo.

Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de 60 mesh dos carvões de sabugo de milho produzidos em forno micro-ondas sob o aumento de 2000 (A) e 2500 (B) vezes, respectivamente.



Conclusões

O presente estudo demonstrou que o sabugo de milho possui características intrínsecas de grande interesse para aplicação como

biocombustível sólido comercial como, por exemplo, baixa umidade e estabilidade térmica. A tecnologia de micro-ondas mostrou-se de grande interesse ao diminuir drasticamente o tempo de produção de carvões, além de não requerer pré-tratamento minucioso da biomassa, tendo sido observado que o biocarvão de maior granulometria apresentou maior estabilidade térmica.

Outros fatores devem ainda ser estudados e integrados a esse conhecimento, como a modelagem cinética da combustão desses carvões e a determinação de seus parâmetros termodinâmicos, para determinar a viabilidade ou não da utilização da técnica para a produção de biocombustível sólido comercial, porém, esse estudo aponta sua potencialidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Institucional da Escola de Engenharia da UFMG e a Laura Rodrigues Alves Soares pela doação das amostras utilizadas.

Referências

ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures,** v. 69, p. 31-49, 5// 2015. ISSN 0016-3287. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016328715000397 >.

BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Thermal degradation of lignins isolated from wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 77, n. 1, p. 295-304, 2004// 2004. ISSN 1572-8943. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1023/B:JTAN.0000033214.95457.fe >.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos 2015/2016**. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento 2016.

CONESA, J. A.; URUEÑA, A.; DÍEZ, D. Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 106, p. 132-137, 2014. ISSN 0165-2370.

DAMARTZIS, T. et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (Cynara cardunculus) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource**

Technology, v. 102, n. 10, p. 6230-6238, 5// 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411002458 >.

DENG, A. et al. Production of xylo-sugars from corncob by oxalic acid-assisted ball milling and microwave-induced hydrothermal treatments. **Industrial Crops & Products,** v. 79, p. 137-145, 2016. ISSN 0926-6690.

FRANCO, A.; DIAZ, A. R. The future challenges for "clean coal technologies": Joining efficiency increase and pollutant emission control. **Energy,** v. 34, n. 3, p. 348-354, 3// 2009. ISSN 0360-5442. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544208002508 >.

GAŠPAROVIČ, L.; KOREŇOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, Ľ. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chem. Pap.**, Heidelberg**,** v. 64, n. 2, p. 174-181, 2010. ISSN 0366-6352.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 42, p. 712-725, 2// 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114008302 >.

HOLLAND, K. M. **Process of destructive distillation of organic material**: Google Patents 1994.

JAYARAMAN, K.; KOK, M. V.; GOKALP, I. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends. **Renewable Energy,** v. 101, p. 293-300, 2// 2017. ISSN 0960-1481. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148116307820 >.

KAPPE, C., O.; DALLINGER, D.; MURPHEE, S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols**: Wiley 2009.

KOK, M. V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology,** v. 106, p. 739-743, 2013. ISSN 03783820.

LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry,** v. 17, n. 11, p. 4888-4907, 2015. ISSN 1463-9262. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1039/C5GC01054C >.

LUQUE, R. et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? **Energy & Environmental Science,** v. 5, n. 2, p. 5481-5488, 2012. ISSN 1754-5692. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1039/C1EE02450G >.

MIURA, M. et al. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 71, n. 1, p. 187-199, 2004. Disponível em: < https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-1842419454&doi=10.1016/S0165-2370(03)00087-1&partnerID=40&md5=99d3782803d37f6363c3278a980ead1a >.

MOHR, S. H. et al. Projection of world fossil fuels by country. **Fuel,** v. 141, p. 120-135, 2/1/ 2015. ISSN 0016-2361. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114010254 >.

MUSHTAQ, F.; MAT, R.; ANI, F. N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 39, p. 555-574, 11// 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114005255 >.

NOVÁK, C. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Series Editor: Patrcik K. Gallagher, Volume 1, Principles and Practice, Editor: Michael E. Brown, Elsevier 1998, ISBN 0 444 82085 X. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 57, n. 2, p. 623-624, 1999// 1999. ISSN 1572-8943. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1023/A:1010161318030 >.

REN, J. et al. Microwave-assisted hydrothermal treatment of corncob using tin(IV) chloride as catalyst for furfural production. **Cellulose**, Dordrecht**,** v. 23, n. 3, p. 1649-1661, 2016. ISSN 0969-0239.

SALEMA, A. A.; ANI, F. N. Microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell biomass using an overhead stirrer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 96, p. 162-172, 2012. Disponível em: < https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84861713110&doi=10.1016/j.jaap.2012.03.018&partnerID=40&md5=e7e5a10527b357db477232c7ac9a8173 >.

TABAKAEV, R. et al. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, ISSN 0165-2370. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237016306751 >.

VAMVUKA, D. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel,** v. 82, n. 15–17, p. 1949-1960, 10// 2003. ISSN 0016-2361. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236103001534 >. Acesso em: 2003/12//.

WANG, L. et al. **Sintering characteristics and mineral transformation** Energy & Fuels. 26**:** 5905-5916 p. 2012.

YAN, Y.-H. et al. Xylo-sugars production by microwave-induced hydrothermal treatment of corncob: Trace sodium hydroxide addition for suppression of side effects. **Industrial Crops & Products**, 2017. ISSN 0926-6690.

DOSSIÊ

ESTUDO DA BIOMASSA TERMOTRATADA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA FINS ENERGÉTICOS

STUDY OF SUGAR CANE BAGASSE TERMOTREATED BIOMASS FOR ENERGY PURPOSES

Juliana Rodrigues Siviero dos Santos[6]
José Otávio Brito[7]

Submissão: 05/08/2017 Aceite: 30/08/2017

Resumo: O presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento térmico em bagaço de cana-de-açúcar como proposta para a homogeneização de suas características visando o uso como combustível. O bagaço foi submetido a torrefação laboratorial compreendendo temperaturas de 250 e 280°C, além dos tempos de residência na temperatura de tratamento de 0,5 e 2,0 horas. Em seguida, a biomassa original e a termotratada foram submetidas às seguintes avaliações laboratoriais: composição química (teor de lignina e extrativos), composição imediata através da determinação dos teores de materiais voláteis, carbono fixo, cinzas e poder calorífico. Os resultados mostraram que existe influência da temperatura no rendimento da biomassa analisada. De modo geral, quanto maior a temperatura do tratamento térmico, menor o rendimento obtido e, consequentemente, maior a perda de massa. Houve incremento no teor de carbono fixo, redução do teor de materiais voláteis e aumento no teor de cinzas. Foi observado que o aumento da intensidade do tratamento térmico ocasionou tendência de aumento no teor de lignina do material.

Palavras-chave: Tratamento térmico. Energia Renovável. Bagaço.

Abstract: The objective of this study was to analyze the effect of the heat treatment application in sugar cane bagasse in order to improve its features to use as fuel. The biomasses were subjected to laboratory heat treatments comprising temperatures of 250 and 280°C during 0,5 and 2,0 hours. After that, the original and treated biomasses were subjected to laboratory tests including: chemical composition (lignin and extractives), immediate composition by determining the levels of volatiles, fixed carbon and ash and calorific value. The results show that there is an influence of temperature on the yields of biomass analyzed. In general, the higher the temperature of the heat treatment, the lower the yield obtained and, consequently, the greater the loss of mass. There was an increase in fixed carbon content, reduction of volatile matter content and increase in ash content. It was observed that the increase in the heat treatment intensity caused a tendency to increase the lignin content of the material.
Keywords: Termotreatment. Renewable Energy. Bagasse.

[6] Aluna de Doutorado. ESALQ- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". E-mail: julianasiviero@yahoo.com.br
[7] Doutor. ESALQ- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". E-mail: jobrito@usp.br

Introdução

É cada vez maior a necessidade de investimento em energias renováveis para estas aumentarem suas participações na matriz energética mundial. Além disso, a atual sociedade mundial apresenta-se muito dependente dos combustíveis derivados do petróleo, e na iminência de um colapso desses combustíveis fósseis, as fontes alternativas de energia mostram-se como uma alternativa cada vez mais promissora principalmente por possuir caráter renovável.

É nesse contexto desafiador de buscar soluções para o uso racional e eficiente dos recursos naturais que a biomassa vegetal ganha papel de destaque por apresentar-se como a fonte de energia renovável mais abundante e explorada do planeta. O Brasil destaca-se nesse cenário, pois possui grandes fontes de biomassa vegetal, com destaque para a cana-de-açúcar proveniente da produção de etanol (Santos, 2005).

O bagaço é o resíduo fibroso obtido da moagem da cana, quando esta é usada para obtenção de álcool e açúcar. O bagaço obtido deste processo representa, aproximadamente, 30% da massa do vegetal, com umidade em torno de 50% (Machado, 2000). Ele é, sem dúvida, o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil (Santos, 2005). Em 2015 a produção de cana-de-açúcar alcançou 436 milhões de toneladas, estima-se que a produção de bagaço seja de 130 milhões de toneladas (Iea, 2016).

Essa biomassa pode ser utilizada de forma direta, através da combustão, ou de forma indireta, por meio de processos de conversão para a produção de combustíveis com maior concentração de energia. Tais combustíveis podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, dependendo do uso final que se pretende fazer (Aneel, 2005). Para que o uso energético da biomassa seja otimizado, é importante que suas características sejam melhoradas e homogeneizadas a partir de alterações em suas propriedades comumente consideradas para uso energético (como poder calorífico) e para isso, o tratamento térmico é uma alternativa.

O tratamento térmico causa alterações químicas e físicas na biomassa como o aumento da sua concentração energética, em geral, pelo aumento na concentração de carbono. Pode-se dizer, portanto, que o tratamento térmico é uma alternativa potencial de valorização energética da biomassa.

O trabalho teve como objetivo estudar o efeito do tratamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar através de análises de características usualmente utilizadas para avaliação da biomassa como combustível.

Materiais e métodos

Foi utilizado bagaço de cana de açúcar proveniente da Usina Costa do Grupo Raízen Energia S/A (município de Piracicaba, SP). O bagaço de cana foi coletado em pilha de armazenamento do processo industrial da empresa.

O bagaço de cana foi seco em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 103 ± 2º C até peso constante, visando minimizar a eventual influência da umidade dos materiais no processo de termorretificação.

Termorretificações

As termorretificações foram realizadas em estufa digital, dotada de sistema de aquecimento por resistência elétrica e circulação forçada de ar interno. Para a realização dos tratamentos em atmosfera inerte o fluxo de nitrogênio injetado foi de 30 mL/min, de acordo com práticas já adotadas no laboratório. Foi utilizada taxa de aquecimento de 0,033°C / min e temperaturas finais de tratamento térmico de 250°C e 280°C e tempos de tratamento de 0,5h e 2,0h. Foram realizadas duas torrefações por temperatura e tempo de tratamento, totalizando 8 torrefações.

As biomassas foram colocadas na estufa com a temperatura pré-regulada a 100°C, após, iniciou-se o processo de termorretificação de acordo com a temperatura e tempo de tratamento. Após as temorretificações, a estufa era desligada e ocorria resfriamento natural até atingirem a temperatura de 30°C.

Para o estudo foram utilizados os tratamentos que podem ser observados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Diferentes tratamentos utilizados no estudo. O tratamento T é a testemunha, onde o bagaço de cana-de-açúcar não recebeu tratamento térmico e foi seco em estufa.

Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo de residência (h)
T1	250	0,5
T2	250	2,0
T3	280	0,5
T4	280	2,0

Análises e Determinações

Após o tratamento térmico do material, foram analisadas as seguintes características do material tratado e do original:

-Teor de lignina: segundo a norma Tappi T222 (1983);

-Teor de extrativos: de acordo com a norma Tappi T204 (1983);

-Análise Imediata: segundo a norma ABNT NBR 8112 (1986);

-Poder calorífico: determinação direta do poder calorífico a volume constante, em bomba calorimétrica IKA KV 600 digital, conforme a norma ABNT NBR 8633 (1984).

Para cada tratamento foram selecionadas aleatoriamente 3 amostras para as análises dos produtos sólidos citadas acima. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando encontradas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Resultados e discussão

O resultado de rendimento da termorretificação para os tratamentos utilizados são apresentados na Tabela 2. Existiu influência da temperatura de tratamento no rendimento obtido, o maior rendimento encontrado, de 87,8% foi no T1 (250°C-0,5h), já o menor rendimento foi o T4 (280°C-2,0h), observou-se que quanto maior a temperatura, menor o rendimento. Os tratamentos mostraram-se estatisticamente diferentes para o resultado médio de rendimento em materiais sólidos da torrefação (Tabela 2). Além do efeito da temperatura, observou-se também o efeito do tempo de residência na temperatura final de termorretificação. Constatou-se queda do rendimento à medida que o tempo de residência no patamar aumentou.

Esses resultados de rendimento de material sólido da torrefação são similares aos encontrados por Arias et al. (2008), que estudou o efeito da torrefação com temperaturas de 240, 260 e 280°C e tempos de residência de até 3 horas para o *Eucalyptus sp.* O autor encontrou o valor de rendimento na faixa de 83% para eucalipto tratado a 260°C por 2 horas e 72% para o material tratado a 280°C por 2 horas. A perda de massa do material devido à torrefação ocorre de acordo com o tipo de biomassa, temperatura e tempo de residência. Essa perda de massa é um indicador efetivo da severidade do tratamento térmico. Ela é causada pela degradação dos componentes químicos da madeira, especialmente hemiceluloses, que são mais sensíveis a degradação térmica, e componentes voláteis. A baixa estabilidade térmica das hemiceluloses, quando comparadas a celulose, geralmente é explicada pela falta de cristalinidade da mesma (Yildiz et al., 2006).

Tabela 2 - Resultados do teste de Tukey para os rendimentos em produtos sólidos das torrefações, com α=0,05 de significância.

Tratamentos	Rendimento Médio (%)
T1	87,8 a
T2	81,8 b
T3	76,4 c
T4	70,6 d

Os resultados das análises químicas e imediatas dos materiais sólidos são apresentados na Tabela 3. O aumento de lignina de acordo com o aumento da temperatura é função da degradação ocorrida nos carboidratos, sobretudo, as hemiceluloses, que são compostos mais susceptíveis à ação do calor. Como a lignina é mais estável à degradação térmica, esta teria aumentada sua participação no produto final.

O aquecimento fez com que ocorresse uma elevação no teor de extrativos, sobretudo, considerando-se a menor temperatura de tratamento. Provavelmente ocorreu liberação de componentes com solubilidades compatíveis com os solventes usados em suas determinações. Nas temperaturas mais elevadas e maiores patamares de residência na temperatura final de tratamento, a ação do calor seria mais efetiva, tornando-os mais voláteis e, consequentemente, fazendo com que os mesmos fossem eliminados nos gases da torrefação. Isso poderia explicar a redução dos seus teores na maior temperatura de tratamento e nos patamares de 2 h. Esta mesma situação poderia explicar a influência do tempo de permanência na temperatura final.

Como esperado, foi observado um aumento no teor de carbono fixo em todos os tratamentos, e consequente diminuição no teor de materiais voláteis, de acordo com o aumento da temperatura e tempo no patamar final. Tal alteração possivelmente deve-se ao fato de que com o aumento da temperatura e do tempo de residência, os constituintes sofreram degradação e perda de massa, concentrando o carbono, aumentando assim o teor de carbono fixo. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Almeida et al. (2010)

que estudou as alterações nas propriedades energéticas de três espécies de eucaliptos submetidos à torrefação em diferentes temperaturas, a autora encontrou valores de carbono fixo de 28,3% e 27,2% para eucaliptos tratados a 250°C por 1 hora e 32,3% e 32,8% para o material tratado a 280°C por 1 hora.

Os teores de materiais voláteis sofreram redução com o aumento da temperatura e tempo de torrefação. Os resultados encontrados estão de acordo com Mendes et al. (1982), que realizou estudos com diferentes temperaturas e observou que a temperatura final de tratamento é o parâmetro que mais influencia os teores de carbono fixo e materiais voláteis.

Observou-se ainda uma tendência de aumento no teor de cinzas à medida em que ocorreu aumento da temperatura e tempo de residência da torrefação, tendência também encontrada por Almeida (2010). Tendo em vista que as cinzas são compostas, em sua maior parte, por substâncias minerais resistentes à degradação térmica, com o aumento da temperatura ocorreu uma maior concentração proporcional desses materiais devido à degradação e volatilização dos compostos orgânicos do material original. O teor de cinzas de uma biomassa afeta tanto a manipulação e os custos de processamento na conversão global de energia da biomassa.

Tabela 3 - Resultados do teste de Tukey para os teores de lignina, extrativos totais, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo dos diferentes tratamentos e biomassas, com α=0,05 de significância.

Tratamentos	Lignina (%)	Extrativos Totais (%)	Cinzas (%)	Materiais Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
T	24,5 a	5,7 a	5,8 a	81,8 a	12,4 a
T1	36,5 b	7,6 b	7,0 a	73,6 b	19,4 b
T2	44,2 c	5,5 a	7,7 a	71,8 b	20,4 b
T3	48,8 d	6,2 a	9,4 ab	66,5 c	24,0 c
T4	74,9 e	4,2 c	11,8 b	58,8 d	29,4 d

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o Teste de Tukey (α=0,05)

O resultado referente ao poder calorífico superior é apresentado na Tabela 4. De modo geral, houve tendência de aumento nos resultados conforme a elevação da temperatura e tempo de residência da torrefação em relação à testemunha. Os resultados estatísticos mostraram que existe diferença entre os tratamentos.

Observou-se a menor média de poder calorífico para o tratamento de 250°C por 0,5 horas. Já a maior média de poder calorífico superior foi obtida para o tratamento de 280°C por 2 horas.

Tabela 4 - Resultados do teste de Tukey para o poder calorífico superior dos diferentes tratamentos e biomassas, com α=0,05 de significância.

Tratamentos	Poder Calorífico (kcal/kg)
T	4444 a
T1	4464 ab
T2	4535 ab
T3	4705 bc
T4	4899 c

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o Teste de Tukey (α=0,05)

Tabela 5 - Perda de massa e ganho energético para os diferentes tratamentos analisados.

Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Perda de massa (%)	Ganho energético (%)
T1	250	0,5	12,2	0,4
T2	250	2	18,2	2
T3	280	0,5	23,6	5,9
T4	280	2	29,4	10,2

Pode-se perceber pela Tabela 5 que o T1 apresentou um ganho energético menor, de 0,4%, quando comparado ao material original. Já o maior ganho energético, de 10,2% foi para o T4. Pode-se dizer que quanto maior a temperatura e o patamar de residência na temperatura final, maior foi o ganho energético da biomassa quanto comparada ao material original.

Conclusões

Os resultados apresentados no presente trabalho permitem concluir que houve influência da temperatura e do tempo de residência sobre o rendimento de material sólido obtido do bagaço de cana submetidas ao tratamento térmico. De uma forma geral, quanto maiores as temperaturas e os tempos, menores os rendimentos. A lignina, devido à sua termoresistência, apresentou aumento da sua participação na biomassa com o aumento da temperatura e tempo de residência. Em relação ao teor de extrativos, os resultados obtidos indicaram que inicialmente a torrefação contribuiu para uma elevação nesse teor, porém, a partir de um certo ponto ocorreu uma diminuição nos valores. De modo geral, com o aumento da temperatura de tratamento e tempo no patamar final de torrefação houve incremento no teor de carbono fixo, redução do teor de materiais voláteis e aumento no teor de cinzas. Houve tendência de aumento

nos valores de poder calorífico do material, conforme a elevação da temperatura e tempo de torrefação.

Agradecimentos

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa concedida e Grupo Raízen Energia S/A pelo fornecimento do material de estudo.

Referências

ALMEIDA, G.; BRITO, J.O.; PERRE, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**, 2010.

Agência Nacional De Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica no Brasil.** Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf. Acesso em: 16 jun. 2017.

ARIAS B.; PEVIDA C.; FERMOSO, J.; PLAZA M.G.; RUBIERA, F.; PIS J.J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. **Fuel Processing Technology** 89, 169 – 175. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633/84:** carvão vegetal – determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

_____. **NBR 8112:** carvão vegetal – análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 6 p.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. **Banco de dados.** São Paulo: IEA. Disponível em: https://goo.gl/tVkujX. Acesso em: 06 jun. 2017.

MACHADO, G.O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada.** 2000. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

Mendes, M. G.; Gomes, P.A.; Oliveira, J.B. Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal. IN: **Produção e utilização de carvão vegetal.** Belo Horizonte: CETEC, 1982. P. 74-89.

SANTOS, E.G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorventes.** 2005. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods.** Atlanta: Tappi Press, 2007. 2v.

YILDIZ, S., GEZER, E.D., YILDIZ, U.C., 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment** 41, 1762–1766.