UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CAMPUS SOROCABA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM "PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS RENOVÁVEIS"

Diego Aleixo da Silva

NOVAS METODOLOGIAS PARA VALIDAR A IMPORTÂNCIA DO TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS E DE CARBONO FIXO EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

Sorocaba 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CAMPUS SOROCABA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM "PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS RENOVÁVEIS"

Diego Aleixo da Silva

NOVAS METODOLOGIAS DE PESQUISA PARA VALIDAR A IMPORTÂNCIA DO TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS E DE CARBONO FIXO EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis para obtenção do título de Doutor em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba 2023 Silva, Diego Aleixo da

Novas metodologias para validar a importância do teor de materiais voláteis e de carbono fixo em materiais lignocelulósicos. / Diego Aleixo da Silva -- 2023.

122f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba Orientador (a): Fábio Minoru Yamaji Banca Examinadora: Carlos Roberto Sette Junior, Cristiane Inácio de Campos, Gabriela Tami Nakashima,Luis Ricardo Oliveira Santos Bibliografia

1. Metodologia. 2. Biocombustível. 3. Materiais voláteis. 4. Carbono fixo. I. Silva, Diego Aleixo da.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Diego Aleixo da Silva, realizada em 15/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Roberto Sette Junior (UFG)

Profa. Dra. Cristiane Inácio de Campos (UNESP)

Profa. Dra. Gabriela Tami Nakashima (CBA)

Prof. Dr. Luis Ricardo Oliveira Santos (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Dedicatória

A Deus, aos meus pais Hélio e Célia pelo amor e incentivo em todas as etapas da minha vida. Ao meu marido Ivan pelo suporte nos momentos de maior turbulência durante o doutorado. E ao meu orientador pela amizade, paciência e confiança que me depositou.

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda força, oportunidade e fé que tem me dados para vencer os desafios;

As meus pais, Hélio e Celia, aos meus irmãos Dayanne e Lazaro pelos momentos em família.

Ao meu marido e companheiro Ivan pelo apoio, carinho e incentivo que tem me dado durante este projeto;

Ao meu orientador Fábio Minoru Yamaji pela oportunidade deste doutorado, por toda a orientação e confiança em mim depositada;

Aos meus amigos e companheiros do Grupo de Pesquisa Biomassas e Bioenergia;

Aos colegas de grupo Diego Armando Racero Galaraga, Anna Julia Brunheroto Correia e Bianca dos Santos Alvarenga pela ajuda nas análises finais;

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML);

A secretária do PPGPUR Luciana pelo suporte oferecido nestes quatro anos;

A Universidade Federal de São Carlos – campus Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação de Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis;

A CAPES pela bolsa concedida;

Ao departamento de P&D da Combio Energia S. A. por propiciar uma oportunidade única no mercado de biomassa e bioenergia;

A todos que de alguma maneira contribuíram na realização deste projeto.

RESUMO

SILVA, Diego Aleixo. *Novas metodologias para validar a importância do teor de materiais voláteis e de carbono fixo em materiais lignocelulósicos*. 2023. 122 f. Tese (Doutorado em "Planejamento e Uso de Recursos Renováveis") – Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2023.

O Brasil possui potencial para o cultivo de várias biomassas de interesse energético. O conhecimento dos melhores parâmetros energéticos para avaliar um biocombustível lignocelulósico é essencial. A análise imediata é uma metodologia simples e barata para fornecer informações para diferentes combustíveis. O objetivo foi trazer novas análises interdisciplinares para compreender os fenômenos na sua totalidade no que diz os parâmetros que compõe a analise análise imediata. No primeiro capítulo foi elaborada uma revisão bibliográfica acerca da biomassa lignocelulósica; contexto na matriz mundial e nacional, composição química do macrocomponentes, análise imediata, poder calorífico, análise elementar. No segundo capítulo foram testadas diferentes análises no campo de incêndios florestais buscando estabelecer uma associação com parâmetros da análise imediata. Utilizouse dez diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas. Observou-se uma forte correlação do teor de materiais voláteis com o tempo de ignição e a duração de chama das biomassas testadas. No capítulo três testou-se no forno mufla uma análise isotermogravimétrica (termogravimétrica em condição de isoterma). Foi utilizada a biomassa de Tectona grandis em seis diferentes temperaturas, a fim de se gerar diferentes valores de carbono fixo. Foi confirmada a correlação do carbono fixo com o tempo de degradação térmica dos diferentes materiais. No capítulo quatro foi feita uma abordagem da influência da umidade no biocombustível. Os resultados mostraram que a maior umidade ocasionou um maior tempo de ignição e uma menor duração de chama do combustível. Na análise isotermogravimetrica observou-se que nos trinta primeiros segundos o material perde toda sua umidade. Nas biomassas mais secas parte dos voláteis também é perdida nesse mesmo tempo. Que é responsável por liberar gases inflamáveis que aceleram a ignição frente as biomassas mais úmidas. Conclui-se que novas metodologias foram criadas e podem ser trabalhadas em conjunto com a análise imediata

Palavras-chave: Biocombustíveis, análise imediata, biomassa, isotermogravimétrica.

ABSTRACT

SILVA, Diego Aleixo. New research methodologies to validate the importance of volatile matter and fixed carbon in lignocellulosic materials. 2023. 122 f. Thesis (Doctorate in "Planning and Use of Renewable Resources") – Science and Technology Center for Sustainability, Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2023.

Brazil has potential for the cultivation of various biomasses of energy interest. Knowledge of the best energy parameters to evaluate a lignocellulosic biofuel is essential for this new scenario. Immediate analysis is a simple and inexpensive methodology to provide information for different fuels. The objective was to bring new interdisciplinary analyzes to have a holistic interpretation of the parameters that make up the immediate analysis. In the first chapter, a bibliographic review about lignocellulosic biomass was elaborated; context in the world and national matrix, chemical composition of the macrocomponents, immediate analysis, calorific value, elemental analysis. In the second chapter two, different analyzes were tested in the field of forest fires, seeking to establish an association with parameters of immediate analysis. Ten different types of lignocellulosic biomass were used. There was a strong correlation between the content of volatile materials and the ignition time and duration of flame of the tested biomasses. In chapter three, an isothermogravimetric analysis was tested in a muffle furnace. Tectona grandis biomass was used at six different temperatures in order to generate different values of fixed carbon. The correlation of fixed carbon with the time of thermal degradation of different materials was confirmed. In chapter four, an approach was made to the influence of humidity on biofuel. The results showed that higher humidity caused a longer ignition time and a shorter fuel flame duration. In the isothermogravimetric analysis it was observed that in the first thirty seconds the material loses all its moisture. In drier biomasses, part of the volatiles is also lost at the same time. Which is responsible for releasing the volatile flammable material that accelerated its ignition against the most humid biomasses. It is concluded that new methodologies were created and can be worked together with the immediate analysis

Keywords: Biofuels, methodology, biomass, isothermogravimetric.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Porcentual de constituição lignocelulósica das diferentes biomassas. 28
Tabela 2- Análise imediata e poder calorífico superior de várias biomassas
Tabela 3- Análise elementar de várias biomassas.
Tabela 4- Modelos de temperatura de ignição para calibração de uma biomassa padrão
ajustada. Temperatura (Temp.)54
Tabela 5- Resultados do teste de flamabilidade (TI e DC), análise imediata, e poder calorífico
superior das espécies estudadas57
Tabela 6- Influência da pirólise na análise imediata (na base seca), no rendimento
gravimétrico, poder calorífico superior (PCS) e na variação termogravimétrica com 10
minutos de ensaio (Δtg 10 min)75
Tabela 7- Taxa de degradação (%.min-1) de massa nos pontos mensurados78
Tabela 8- Matriz de correlação das variáveis estudadas80
Tabela 9- Resultados da análise imediata na base seca (b.s) e na base completa (b.c). Teor de
materiais voláteis (TMV), teor de carbono fixo (CF), cinzas (TC) e poder calorífico útil
(PCU)96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Oferta Interna de Energia na matriz energética mundial em 2020	. 22
Figura 2 - Oferta Interna de Energia na matriz energética brasileira em 2020.	. 23
Figura 3 - Série histórica de produção de energia primária no Brasil. Tep (tonelada equivalente)	. 24
Figura 4 - Estrutura química da biomassa lignocelulósica	. 26
Figura 5- Trechos de celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c).	. 27
Figura 6 - Triângulo de classificação de análise imediata	. 32
Figura 7- Visão das fases de combustão no abastecimento de biomassa na grelha da fornalha	. 33
Figura 8- Computational Fluid Dynamics (CFD) da biomassa dentro da fornalha.	. 35
Figura 9 - Epirradiador à esquerda (LUCAS, 2019) e forno mufla á direita (AUTORIA PRÓRIA,	
2023)	. 48
Figura 10- Fluxograma do processo de teste do forno mufla como nova metodologia. Tempo de	
ignição (TI); duração da chama (DC); matéria volátil (TVM); teor de carbono fixo (TCF); teor de	
cinzas (TC)	. 50
Figura 11- Arduíno (a) e ensaio do tempo de ignição e de chama na mufla (b)	. 51
Figura 12- Forno mufla e cadinho de cerâmica utilizados na análise imediata, ou valores de TMV, 7	ГС
e TCF	. 52
Figura 13- Bomba calorimétrica utilizada nos ensaios	. 53
Figura 14- Exemplo de uma caldeira industrial	. 55
Figura 15- Curvas de temperatura ajustadas em função do tempo ignição para diferentes temperatur	ras
do forno mufla (a). Temperatura estimada de autoignição e tempo de ignição (b)	. 56
Figura 16- Influência do teor de voláteis no tempo de ignição e duração de chama	. 58
Figura 17- Matéria volátil em função do tempo de ignição e duração de chama	. 59
Figura 18- Plantio de Teca, detalhe para a sua morfologia (a). Colheita de Teca, cerne e alburno ber	m
separados visualmente (b). Fotomacrografia de imagem transversal (c) e de 10x (d)	. 70
Figura 19- Forno mufla e cadinho de cerâmica utilizados na análise imediata, ou valores de TV, TC	le'
TCF	. 71
Figura 20- Bomba calorimétrica utilizada nos ensaios	. 72
Figura 21- Esquema da análise isotermogravimétrica. Materiais: suporte universal (a); pêndulo (b);	;
rolamento (c); balança de 0,01g (d); contra-peso (e); forno mufla (f) e cadinho suspenso (g)	. 73
Figura 22- TGA, Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA.	. 74
Figura 23- Ponto de otimização do PCS e RG.	. 76
Figura 24- Análise isotermogravimétrica de diferentes biomassas pirolisadas em um ambiente à 750	0°
С	. 77
Figura 25- Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) em nitrogênio da	
madeira de Tectona grandis em diferentes temperaturas de pirólises.	. 79
Figura 26- Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) em ar sintético da	ı
madeira de Tectona grandis em diferentes temperaturas de pirólises.	. 79
Figura 27- Plantio de Teca, detalhe para a sua morfologia (a). Colheita de Teca, cerne e alburno ber	m
separados visualmente (b).Fotomacrografia de imagem transversal (c) e de 10x (d)	. 88
Figura 28- FTIR utilizado para estabelecer a cronologia química da combustão	. 89
Figura 29- Forno mufla e cadinho de cerâmica utilizados na análise imediata, ou valores de TMV, 7	ГС
e TCF	. 91
Figura 30- Bomba calorimétrica utilizada nos ensaios	. 92
Figura 31- Ensaio do tempo de ignição, duração de chama (a) e altura de chama (b)	. 93
Figura 32- Comparações entre os espectros FTIR durante a análise temporal da combustão da	
biomassa analisada, até ausência da chama	. 94
Figura 33- Análise isotermogravimétrica (750 °C) em função das diferentes umidades do material	. 97
Figura 34- Influência do tempo de ignição em função das diferentes umidades do material analisad	0.
	. 98
Figura 35- Influência da duração da chama em função das diferentes umidades do material analisad	0.
	100

Figura 36- Influência da altura da chama em função das diferentes umidades do material analisado. 101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PCS Poder Calorífico Superior
- PCI Poder Calorífico Inferior
- PCU Poder Calorífico Útil
- U Umidade na base úmida
- TMV Teor de Materiais Voláteis
- TCF Teor de Carbono Fixo
- TC Teor de Cinzas
- DC Duração de chama
- TI Tempo de ignição
- N Nitrogênio
- C-Carbono
- S-Enxofre
- H Hidrogênio
- O Oxigênio
- EPE Empresa de Pesquisa Energética
- IEA International Energy Agency
- TGA Análise Termogravimétrica Aplicada
- IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas
- RG Rendimento Gravimétrico
- ∆tg 10 min Variação Termogravimétrica com 10 minutos de ensaio
- DTG Termogravimetria Derivada
- FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- B.S Base Seca
- B.C Base Completa
- CAD-Cadinho

MI – Massa Inicial

MF – Massa Final

CAPÍTULO 01	
1. APRESENTAÇÃO	
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Matriz energética mundial, nacional e importância da biomassa	
2.2. Composição química da biomassa lignocelulósica	25
2.3. Análise imediata e análise elementar	
3. CONCLUSÃO	
4. REFERÊNCIAS	
CAPÍTULO 02	
1 INTRODUÇÃO	47
2 MATERIAL E MÉTODOS	49
2.1 Coleta de materiais	49
2.2. Tempo de ignição e duração da chama (inflamabilidade)	50
2.3 Análise imediata	
2.4 Poder calorífico superior (PCS)	52
2.5 Análise estatística	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4. CONCLUSÃO	60
5. REFERÊNCIAS	60
CAPÍTULO 3	66
1. INTRODUÇÃO	68
2. MATERIAIS E MÉTODOS	69
2.1 Local de estudo, coleta, acondicionamento e tratamento do material	69
2.2 Análises do comportamento térmico	
2.3 Análise estatística	74
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4. CONCLUSÃO	80
5. REFERÊNCIAS	80
CAPÍTULO 04	85
1. INTRODUÇÃO	87
2. MATERIAS E METODOS	88
2.1 Local de estudo, coleta, acondicionamento e tratamento do material	88
2.2 Descrição da combustão a partir do FTIR (Espectroscopia no infravermelho p de Fourier).	oor transformada 89
2.3 Análises do comportamento térmico	
2.4 Análise estatística	
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
4. CONCLUSÃO	
5. REFERÊNCIAS	

Sumário

CONCLUSÃO GERAL	
ANEXOS	
CAPITULO 02	
CAPÍTULO 03	
CAPÍTULO 04	

CAPÍTULO 01

1. APRESENTAÇÃO

A mudança climática é também o resultado de uma problemática associada ao tipo de energia utilizada por todos os países. E o desenvolvimento das grandes potências mundiais se deu à custa do uso dos combustíveis fosseis (MACKAY, 2009). Porém, o impacto das emissões de gases de efeito estufa (GEE) dessas fontes tem provocado indiretamente inundações de países, como em Tuvalu, incêndios florestais no Pantanal, na Austrália (morte de mais de um bilhão de animais) e no oeste dos EUA (MARTINS et al., 2022; WANG et al., 2021; SANNIGRAHI et al., 2022). O ano de 2021 foi um dos sete anos mais quentes da história (WMO, 2022).

Uma das soluções adotada pela Conferência das Partes (COP), órgão supremo da Convenção-Quadro da Nações Unidas sobre Mudança do Clima, é a transição energética com baixa emissão de carbono. As energias verdes, ou renováveis: a eólica, a solar, a hidráulica, a maremotriz, a geotérmica e a biomassa são parte desta solução, para um futuro com neutralidade de carbono e também mais sustentável (EUROPEAN COMMISION, 2016).

Algumas das energias renováveis para operarem efetivamente dependem de constância climática. Entretanto, o clima já se encontra desequilibrado e instável com o aumento de temperatura global. Sem uma constância de vento, principalmente em secas extremas não há produção de ventos e as bacias hidrográficas de usinas hidrelétricas encontram-se capacidade mínima, ocasionando a queda na produção de energia elétrica. Já, em períodos de chuvas, ou excesso de formação de nuvens a eficiência da energia solar é diminuída (EPE, 2020). A maremotriz e geotérmica, dependem de localizações especificas e bem delimitadas, não oferecendo um grande impacto expressivo no potencial da matriz energética mundial, bem como na matriz de cada nação (GOLDEMBERG & PALLETA, 2012).

Na questão referente à disposição final dos resíduos das torres eólicas e placas fotovoltaicas é uma incógnita para o futuro, pois eles possuem heterogeneidade (mistura de diferentes materiais). As pás das turbinas eólicas são fabricadas de material compósito, ou matriz de epóxi com fibras de vidro. E a separação desses componentes se faz difícil em um processo de reciclagem (OLIVEIRA et al., 2020), assim como a delaminação dos constituintes dos painéis solares. Dentre algumas implicações do descarte impróprio dos painéis

fotovoltaicos, têm-se a lixiviação de metais pesados no solo, como o cádmio e chumbo (LOVATO et al., 2021).

A disposição do resíduo de uma energia renovável pode ser utilizada para corrigir o pH do solo. Com o uso da biomassa como fonte renovável, são geradas cinzas que podem ser incorporadas ao solo (HANSTED, 2020). Com tecnologia de precisão, algumas ferramentas podem contornar o efeito das instabilidades climáticas possibilitando o cultivo da biomassa em regiões áridas. E o Brasil como o quinto maior país em extensão territorial do mundo, possui grande potencial para expandir a energia oriunda da biomassa, como tradicionalmente já é representada pelo cultivo da cana-de-açúcar, do eucalipto e do pinus.

Para o melhor aproveitamento da biomassa, é importante saber caracterizar corretamente seus parâmetros energéticos. Na energia da biomassa são descritos o teor de umidade, a análise imediata, a análise elementar, a análise química e o poder calorífico (GARCIA et al., 2012).

O teor de umidade influencia negativamente o poder calorifico do material, o qual é a variável mais importante quando se trata de combustão direta do material. A análise imediata é uma somatória dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo. O teor de voláteis caracteriza a velocidade de ignição do material. O teor de cinzas pode influenciar na incrustação e entupimentos das tubulações das caldeiras, além de influenciar negativamente o poder calorífico. O teor de carbono fixo descreve o tempo de residência de uma biomassa durante sua combustão (DHYANI & BHASKAR, 2018).

Na análise elementar são conhecidos os teores elementares de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e cloro (PROTASSIO et al., 2011; NAKASHIMA et al., 2017). Carbono e hidrogênio são importantes para um combustível, já o enxofre e o cloro são inconvenientes. Na análise química são quantificados os teores de lignina, celulose, hemicelulósica e extrativos. A lignina é variável mais importante e associada ao rendimento de carvão vegetal (HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al., 2019).

A análise imediata é a ferramenta mais simples e barata tratando se de pesquisa da energia da biomassa (DEMIRBAS, 1997). Ainda assim, variáveis como o teor de carbono fixo e o teor de voláteis são pouco fundamentadas. Isso é em questão ao tempo de ignição e a sua associação com o teor de materiais voláteis não são conhecidas metodologias que caracterizem isso, somente definições teóricas. Nenhuma análise também é conhecida para descrever a ligação do tempo de combustão ao teor de carbono fixo.

O objetivo geral foi validar a importância do teor de matérias voláteis e teor de carbono fixo no uso da biomassa lignocelulósica como combustível. Para isso foram adaptadas metodologias de outras áreas (tempo de ignição, duração de chama, altura de chama) ou criadas novas metodologias (análise isotermogravimétrica) para fundamentar o objetivo geral. Ainda, como um sub-objetivo foi analisado o efeito da umidade nestas novas variáveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Matriz energética mundial, nacional e importância da biomassa

O mundo possui fontes energéticas composta, principalmente, por matrizes não renováveis (81,26%), como o petróleo, carvão mineral e gás natural (figura 01).



Figura 1- Oferta Interna de Energia na matriz energética mundial em 2020.

Fontes de energias renováveis como solar, eólica e geotérmica (outas no gráfico), juntas correspondem a somente 2,17 % da matriz energética mundial. Somando à participação da hidrelétrica e da energia da biomassa, as renováveis totalizam aproximadamente 13,79%. A energia da biomassa é mais utilizada dentre as energias renováveis, chegando a representar

Fonte: IEA (2023)

66,42% da matriz renovável, apesar representar apenas 9,16% da matriz energética mundial (IEA, 2023).

Figura 2 - Oferta Interna de Energia na matriz energética brasileira em 2020.



Fonte: EPE (2021)

Em 2020, a maior oferta de energia primária para o Brasil foi o petróleo e seus derivados (33,1%), seguido pelos derivados da cana de açúcar (19,1%) e a energia hidráulica (12,6%). O total de fontes de energias renováveis correspondeu a 48,3% da oferta de energia primária contra 51,7% das fontes de energias não renováveis. A biomassa lignocelulósica (lenha, carvão e derivados da cana) foi responsável por 28% da oferta de energia primária. Observa-se que a queima do bagaço de cana de açúcar em caldeiras e utilização do etanol em motores de automóveis representa maior oferta de energia renovável na matriz energética brasileira, perfazendo um total de 58% na participação somente na matriz renovável (figura 2).

Figura 3 - Série histórica de produção de energia primária no Brasil. Tep (tonelada equivalente)



Fonte: EPE (2021)

A Figura 3 mostra que na série histórica de 1970 houve um aumento na produção de todos os tipos de fontes de energia. Havendo uma exceção para o consumo de lenha, que passa a decair e se estabilizar em 1996. Provavelmente, reflete a oferta de lenha nativa de áreas recém desmatadas para a expansão da agricultura.

Na matriz internacional e na matriz nacional mostrou-se que a participação da energia da biomassa corresponde a mais 50% de sua participação no quadro geral das energias renováveis. Sendo assim um insumo estratégico para a descarbonização da matriz energética mundial e nacional a longo prazo. Por isso se faz importante compreender a fundo a composição de deste tipo de biocombustível.

2.2. Composição química da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica tem sido usada como fonte de energia desde os primórdios da era do fogo e foi a primeira fonte primária de energia (PYNE, 2019). A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos (figura 4). Essa matéria-prima torna-se mais atraente em decorrência de sua disponibilidade e baixo custo, podendo ser procedente de resíduos como bagaço e palha da cana-de-açúcar (FERNANDEZ et al., 2021)



Figura 4 - Estrutura química da biomassa lignocelulósica.

Fonte: HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al. (2019).

A cultura bioenergética cresce via fotossíntese e vai acumulando células, comumente chamadas de fibras. Na borda da fibra existe a parede celular, o qual é formada por um emaranhado de microfibrilas hemiceluloses, lignina e celulose (RAVEN et al., 1996).

A celulose é o componente majoritário na estrutura da célula vegetal e é um polímero formado por ligações β -1,4-glicosídicas (figura 5a), que conferem rigor e estabilidade, conferindo propriedades de sustentação na estrutura da parede celular. A unidade básica da celulose, a glicose D-pirano, faz as regiões cristalinas e amorfas no polímero. O arranjo e direção das cadeias de celulose determinam sua função. Na parede primária encontram-se a estrutura alfa-helicoidal, de menor peso molecular que na parede secundária, possibilitando que a célula estoque açúcares e extrativos líquidos. Por outro lado, as cadeias de celulose na parede secundária são rígidas e retas para dar mais estrutura à célula (Hernández-Beltrán et al.,2019).

A hemicelulose (figura 5b) é uma mistura de polissacarídeos, composto por uma diversidade de monossacarídeos como pentoses (xilose, arabinose) e hexoses (glicose, galactose, manose), além de ácidos urônicos (α -D-glucurônico, α -d-galacturônico ácido e α -D-4-O-metilgalacturônico) e alguns traços de ramnose e fucose (QASEEM; SHAHEEN; WU, 2021, RUIZ et al., 2020, SUN et al., 2021). Age como um aglutinante entre a as microfibrilas de celulose e lignina, garantindo uma estrutura com maior rigidez na biomassa (LAUREANO-PEREZ et al., 2005).

A lignina (figura 5c) é uma macromolécula que concebe um enorme reservatório de carbonos aromáticos renováveis. A lignina é um heteropolímero que contém as porções fenilpropanóides, incluindo o álcool sinapil (S), o álcool coniferil (G) e o álcool p-cumaril (H). (SINGH, 2022). Com base nas diferentes proporções das principais unidades de lignina, a madeira pode ser classificada em três grupos: madeira macia, com alta proporção de lignina guaiacil (G); madeira dura, com uma composição equilibrada de G e lignina siringil (S) e uma proporção pequena de lignina p-hidroxifenil (H); e madeira herbácea, contendo lignina G e uma proporção menor de lignina H (FURTADO et al., 2012; LIU, 2010; SANTOS et al., 2012; SHURONG et al., 2017; VASSELEV et al., 2012; SETHUPATY et al., 2022).

Figura 5- Trechos de celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c).



Fonte: DHYANI & BHASKAR (2018)

A celulose representa aproximadamente 33-51% em peso da biomassa (tabela 01), a porção de hemicelulose é aproximadamente 19-34% e a lignina representa aproximadamente de 20% a 30% (DAS; DAS; DASH, 2020). As biomassas lignocelulósicas, de aproximadamente 60-80% em peso de polissacarídeos, são atraentes como matérias-primas para fermentação para produzir grandes quantidades de açúcares livres (JENKIS et al., 1998), como é caso cana-de-açúcar. Além disso, a lignina ainda não é considerada fermentável e, portanto, meios termoquímicos são melhores propostos para sua conversão (VEREVKIN et al., 2020). Portanto,Os procedimentos termoquímicos (combustão, pirólise e gaseificação) são mais adequados para transformar a biomassa em calor, energia, biocombustíveis de forma mais veloz e completa (HUANG et al., 2015).

Biomassa lenhosa:	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Eucalyptus *	44.90	28,90	26,20
Pinus **	45,60	24,00	26,80
Bambu ***	46,50	18,80	25,70
Serragem de móveis	32,63	37,23	22,16
Madeira (hardwood)	45,20	31,30	21,70
Madeira de pinus	45,60	24,00	26,80
Madeira (softwood)	45,80	24,40	28,00
Madeira de abeto	50,80	21,20	27,50
Casca de madeira	22,00	47,00	31,00
Casca/castanha (caju)	41,30	18,60	40,10
Casca de coco	36,30	25,10	28,70
Palha de milho	51,20	30,70	14,40
Palha de linho	36,70	34,40	28,90
Semente de avelã	29,60	15,70	53,00
Casca de avelã	22,90	15,70	51,50
Cascas de nozes	28,00	28,00	35,00
Caroço de azeitona	31,80	32,70	30,00
Bag. (cana-de-açúcar)	38,00	30,00	21,00
Resíduos de chá	30,20	19,90	40,00
Talo de tabaco	42,40	28,20	27,00
Gramíneas	33,00	42,00	20,00
Cana de açúcar	45,80	31,30	22,90
Capim-timóteo	38,00	33,10	28,90

Tabela 1- Porcentual de constituição lignocelulósica das diferentes biomassas.

Fonte: DHYANI & BHASKAR (2018); * MURANAK et al., 2017; ** YU et al., 2017; *** CHEN et al., 2017

2.3. Análise imediata e análise elementar

Ao considerar a conversão térmica da biomassa, a análise imediata é um dos procedimentos de caracterização mais importantes (ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; YIN, 2011; CORDERO ET AL., 2001; DEMIRBAS, 1997; NAKASHIMA et al., 2017). Consiste em descobrir a umidade, cinzas, material volátil e teores de carbono fixo do biocombustível sólido. A análise imediata foi desenvolvida em 1877 por Fraser, para determinar a classe de carvão mineral. Através da razão entre carbono fixo e teor de matérias voláteis (fuel ratio) era possível determinar o tipo de carvão. Fuel ratio entre 0 to 5 são classificados como carvão betuminoso; de 5 para 8 o carvão é semi-bituminoso; de 8 para 12 o carvão é semi-antracito; e por fim, acima de 12 o carvão é antracito (SINGH & JHA, 2018). Esses valores são essenciais para determinar a influência da umidade, ou do teor matérias voláteis, ou do carbono fixo e ou das cinzas (Tabela 2) na eficiência da combustão da caldeira. A umidade e a cinzas impactam negativamente no poder calorífico, ainda as cinzas influenciam nos custos de transporte, manuseio e gerenciamento do processo desses resíduos. Também é influente na corrosão e na incrustação do material em caldeiras (GARCIA et al., 2013). O carbono fixo é atrelado positivamente ao tempo de residência do material dentro da fornalha. O teor de matérias voláteis influência na aceleração do processo de combustão (DERMIBAR, 1997).

	F	1		PCS
Material	Cinzas (%)	TMV (%)	TCF (%)	(MJ.kg ⁻¹)
Aveia e ervilhaca	$07,3 \pm 0,1$	$72,0 \pm 2,00$	20,7	$16,661 \pm 022$
Briquete	$00,8\pm0,1$	$85,0\pm1,00$	14,2	$18,\!498\pm087$
Capim elefante	$09,6\pm0,2$	$79,0 \pm 1,00$	11,4	$18,\!072\pm158$
Caroço de abacate	$02,0 \pm 0,1$	$72,0\pm1,00$	26,0	$15,\!178\pm019$
Caroço de ameixa	$01,\!8\pm0,\!2$	$77,0 \pm 1,00$	21,2	$19,136 \pm 111$
Caroço de nectarina	$01,1 \pm 0,2$	$76,0 \pm 1,00$	22,9	$19,\!560\pm066$
Caroço de oliveira	$01,\!4 \pm 0,\!3$	$78,3\pm0,\!60$	20,4	$17,\!884\pm023$
Carvão vegetal	$05{,}9\pm0{,}1$	$26,0\pm1,00$	68,1	$29,712\pm024$
Casca de abacate	$03,1 \pm 0,6$	$82,0 \pm 1,00$	14,9	$18,737\pm031$
Casca de álamo preto	$08,0\pm0,6$	$71,\!0\pm1,\!00$	20,8	$17,\!406\pm091$
Casca de amêndoa	$02,2\pm0,3$	$82,0\pm2,00$	15,8	$18,\!275\pm067$
Casca de amêndoa macia	$03,1 \pm 0,2$	$75,8\pm0,\!40$	21,1	$18,\!011\pm012$
Casca de amendoim	$02,5 \pm 0,1$	$81,0\pm1,00$	16,5	$20{,}088\pm048$
Casca de arroz	$13,7 \pm 0,4$	$73,0 \pm 2,00$	13,3	$15,\!899\pm014$
Casca de avelã	$02,\!2\pm0,\!2$	$77,0\pm2,00$	20,8	$18,\!872\pm018$
Casca de cacau	09.9 ± 0.1	69.0 ± 1.00	21.0	17.313 ± 001

Tabela 2- Análise imediata e poder calorífico superior de várias biomassas.

Material	Cinzas (%)	TMV (%)	TCF (%)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
Casca de café	$05,8 \pm 0,3$	$76,2 \pm 0,80$	18,0	$18,326 \pm 056$
Casca de castanha	$03,9 \pm 0,5$	$67,0 \pm 1,00$	29,1	$14,310 \pm 105$
Casca de coco	$01,\!4 \pm 0,\!2$	$79,2 \pm 0,60$	19,4	$18,875 \pm 064$
Casca de ervilha	$04,5 \pm 0,3$	$83,0 \pm 3,00$	12,5	$15,464 \pm 037$
Casca de eucalipto	$06,2 \pm 0,2$	$77,0 \pm 1,00$	16,8	$16{,}237\pm035$
Casca de feijão	$08,0 \pm 0,3$	$74,0 \pm 1,00$	18,2	$15,114 \pm 034$
Casca de laranja	$03,5 \pm 0,2$	$68,3\pm0,20$	28,2	$16{,}724\pm065$
Casca de limão	$09,7\pm0,4$	$73,2 \pm 0,30$	17,1	$17,\!184\pm010$
Casca de maçã	$02,\!2\pm0,\!2$	$76{,}9\pm0{,}4$	20,9	$16{,}174\pm049$
Casca de noz	$02,3\pm0,0$	$79,0\pm0,7$	18,7	$18,\!378\pm019$
Casca de pinus	$02,7\pm0,1$	$77,\!6\pm0,\!8$	19,7	$18,\!893\pm036$
Casca de pistache	$01,3 \pm 0,3$	$82,5\pm0,3$	16,2	$17,\!348\pm076$
Casca de romã	$06,8 \pm 0,3$	$68,0\pm1,0$	25,2	$15,\!173\pm035$
Casca de semente	$01,9\pm0,1$	$80,0\pm1,0$	18,1	$17{,}998\pm020$
Casca de tangerina	$03,8\pm0,2$	$75,0\pm1,0$	21,2	$15{,}532\pm109$
Castanha da Índia	$04,0\pm0,2$	$75{,}4\pm0{,}9$	20,6	$17{,}885\pm033$
Cavaco de castanha	$01,3 \pm 0,5$	$78,2\pm0,2$	20,5	$17{,}485\pm071$
Cavaco de eucalipto	$01,\!9\pm0,\!9$	$79,0\pm3,0$	19,1	$16{,}838\pm080$
Cavaco de pinho e eucalipto	$03,\!6\pm0,\!6$	$71,6 \pm 0,3$	24,8	$16{,}987\pm039$
Centeio	$01,\!8\pm0,\!0$	$78{,}9\pm0{,}5$	19,3	$16{,}141\pm030$
Cevada	$00,\!3\pm0,\!6$	$76{,}9\pm0{,}6$	20,1	$16{,}519\pm018$
Cipreste	$04,7\pm0,2$	$71,\!8\pm0,\!2$	23,5	$20{,}172\pm038$
Caroço de pêssego	$00{,}5\pm0{,}1$	$75{,}6\pm0{,}2$	23,9	$19{,}590 \pm 157$
Espiga de milho	$02,\!4 \pm 0,\!1$	$83,0\pm2,0$	14,6	$17{,}692\pm108$
Farelo de aveia	$04,\!2\pm0,\!1$	$77,0\pm1,0$	18,9	$18,\!058\pm086$
Farelo de trigo	$03,5 \pm 0,4$	$78,0\pm1,0$	18,5	$17,\!370\pm028$
Folha de pinho	$01,\!9\pm0,\!2$	$75{,}9\pm0{,}4$	22,2	$18{,}449\pm009$
Fruto de cereja-louro	$04,\!3\pm0,\!4$	$80,8\pm0,1$	14,9	$19{,}034\pm075$
Fruto de eucalipto	$04,7\pm0,3$	$73,6 \pm 0,4$	21,7	$18{,}522\pm025$
Fruto de nogueira	$07,2\pm0,2$	$71,\!0\pm1,\!0$	21,8	$17,\!635\pm020$
Lascas de pinho	$00{,}6\pm0{,}0$	$81,\!6\pm0,\!4$	17,8	$19{,}427\pm032$
Madeira de álamo preto	$01,5 \pm 0,3$	$86,0\pm1,0$	12,3	$18,\!392\pm023$
Milho (pé)	$02,1 \pm 0,2$	$78,9 \pm 0,\!4$	19,1	$16{,}429\pm007$
Palha de centeio	$03,2\pm0,2$	$79,9 \pm 0,\!4$	16,9	$17,\!113\pm046$
Palha de cevada	$06,1 \pm 0,4$	$77,\!9\pm0,\!4$	16,0	$17,\!369\pm025$
Palha de trigo	$05,3 \pm 1,1$	$76,0 \pm 1,0$	18,2	$17,344 \pm 118$
Pellets de folhas de pinheiro	$03,2 \pm 0,3$	$75,0\pm1,0$	21,8	$18,\!147\pm015$
Pellets de madeira	$01,\!3\pm0,\!9$	$82,0\pm2,0$	17,1	$18{,}218\pm297$
Poda de amoreira branca	$05,0\pm2,0$	$64,0 \pm 1,0$	30,9	$13,\!165\pm051$
Poda de carvalho	$04,3 \pm 0,1$	$77,0\pm0,1$	18,7	$17{,}592\pm039$
Poda de oliveiras	$13,0 \pm 2,0$	$78,0\pm2,0$	09,0	$17,342 \pm 330$

Cont. Tabela 02. Análise imediata e poder calorífico superior de várias biomassas.

	1	1		
Material	Cinzas (%)	TMV (%)	TCF (%)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
Poda de videira	$05,3\pm0,7$	$64,0 \pm 1,0$	30,7	$17,\!777\pm178$
Resíduos de abobrinha	$34,0 \pm 1,0$	$65{,}0\pm1{,}0$	01,0	$12,\!734\pm061$
Resíduos de brotos de videira	$04,1 \pm 0,8$	$64,0 \pm 1,0$	31,9	$13,\!292 \pm 140$
Resíduos de plantas de batata	$15,8\pm0,9$	$69,0\pm2,0$	14,7	$15{,}070\pm274$
Resíduos de plantas de ervilha	$05,8\pm0,7$	$78,0\pm4,0$	15,9	$17,351 \pm 086$
Resíduos de plantas de pimenta	$22,\!9\pm0,\!1$	$73,1 \pm 0,2$	04,0	$13,\!656\pm027$
Resíduos de plantas de tomate cereja	$22,\!6\pm0,\!2$	$75,1 \pm 0,1$	02,3	$14,\!005\pm028$
Resíduos de tomate	$16,2 \pm 0,6$	$78,0\pm1,0$	06,0	$14,\!154\pm141$
Resíduos de videira	$13,3 \pm 0,2$	$73,0\pm2,0$	13,7	$16{,}467\pm059$
Serragem de eucalipto	$00,9\pm0,4$	$83,7\pm0,5$	15,4	$18,\!049\pm039$
Soja (resíduo)	$04,8\pm0,2$	$77,0\pm0,8$	18,2	$16,711 \pm 004$
Sorgo (resíduo)	$17,0\pm2,0$	$62,0\pm4,0$	21,0	$11,\!872\pm062$
Trigo (resíduo)	$02,\!8\pm1,\!2$	$80,0\pm1,0$	17,2	$16{,}325\pm035$
$\mathbf{E}_{\text{restart}} = \mathbf{C} \mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{C} \mathbf{I} \mathbf{A} + \mathbf{c} \mathbf{I} + (2012)$				

Cont. Tabela 02. Análise imediata e poder calorífico superior de várias biomassas.

Fonte: GARCIA et al. (2012)

O poder calorífico superior (PCS) é definido como o calor liberado ao queimar um grama de biomassa seca em uma bomba calorimétrica e consiste na variável mais importante ao se analisar um biocombustível sólido. A PCS e a análise imediata podem ser realizadas de acordo com normas nacionais e internacionais (NIETO et al., 2021). Nas biomassas, o teor de materiais voláteis pode variar de 62 a 82%, o teor de carbono fixo varia de 2,3 a 68,1 % e o teor de cinzas 0,3 a 22,9% (GARCIA et al., 2012).

O triangulo na figura 06, advém de uma metodologia adaptada da ciência de solos onde areia, silte e argila determinam o tipo de textura do solo analisado. Na metodologia estabelecida por Vassilev et al. (2010) é possível fazer a mesma previsão com os parâmetros da análise imediata. Trabalhando com 71 amostras de biocombustíveis de Parikh (2005) é possível estabelecer quatro classes de biomassas: biomassas contaminadas II, tem PCS abaixo de 10.000 J/g (cinzas > 38%); as biomassas contaminadas I, tem PCS entre 10.000 e 15.000 J/g (cinzas < 10 %). E por fim, biomassas pirolisadas que tem PCS acima de 22.500 J/g (teor de carbono fixo > 30 %).



Figura 6 - Triângulo de classificação de análise imediata.

Fonte: Adaptado de Parikh (2005) e adaptado de Vassilev et al. (2010). Elaboração autoria própria.

Souza Lima et al., (2016) analisou o índice de combustão para briquetes de seis variedades de capim elefante. Os autores observaram que as maiores temperaturas (\pm 600 C°) ocorreram nos 20 primeiros minutos, onde 82% da massa do material foi perdida, que corresponde a massa de umidade e do teor de materiais voláteis. Entre 20 e 80 minutos, a temperatura liberada variou de 300 C° à 100 C°, momento que corresponde a carbono fixo do material, que caracteriza por um maior tempo de residência do biocombustível. Assim, fica claro a importância da duração da chama em manter temperaturas elevadas até que haja emissão de matérias voláteis suficientes para alimentar o fogo. E como visto, se o TI é menor, mais favorável é manutenção do fogo em temperaturas elevadas.

Lubwama et al., (2021) trabalhou com cinco tipos de espécies de lenhas e cincos tipos de carvões dessas mesmas espécies. No processo de pirólise aumentou o poder calorífico em relação a biomassa in natura, quase o dobro. Porém, ao ferver um litro de água com os biocombustíveis testados (lenha e carvão) observou que o tempo de fervura foi quase metade, para a lenha do que o carvão vegetal. Os autores ainda observaram que a chama da lenha gerou as maiores temperaturas. Isso demostra a importância do teor de materiais voláteis na biomassa,

assim como a duração da chama e tempo de ignição. Salienta-se, que a estequiometria de oxigênio utilizada no experimento foi a mesma e em pressão atmosférica ambiente. Em uma siderúrgica é injetado oxigênio em excesso em relação a pressão atmosférica ambiente, o que faze gerar temperaturas elevadas (MALARD, 2009).

Analisando a queima da madeira, foram observadas quatro fases durante a sua combustão (PINTO & CALIL JUNIOR, 2006). Na primeira fase ocorre a liberação de vapores e gases (secagem). Na segunda fase, o ocorre a pirólise rápida sem que ainda o tempo de ignição ser atingido. Na terceira fase ocorre a combustão flamejante, ou seja, o tempo de ignição é atingido. Neste período a duração da chama é alimentada por gases combustíveis, ou seja, as matérias voláteis provenientes da decomposição das polioses e da celulose, que alimentam o fogo (MACHADO et al., 2014; PINTO & LENCASTRE, 2007). E por fim, na quarta fase ocorre a combustão incandescente, que significa que o carvão remanescente brilha com pouca ou nenhuma chama. Uma última fase, não relatada, pode ser descrita com o consumo total do biocombustível e a formação das cinzas (Figura 7).



Figura 7- Visão das fases de combustão no abastecimento de biomassa na grelha da fornalha.

Fonte: TAISHA GROUP BOAO (2022)

De acordo com Machado et al. (2014), na fase quatro, o principal produto da pirólise da lignina na combustão da biomassa é o coque (alcatrão, carvão vegetal e cinzas). O resíduo carbonoso tem alta resistência à degradação térmica e tem maior duração na queima, pois reage lentamente (carbono fixo). Nesta fase há a extinção da chama dos voláteis, pois a combustão é incandescente por meio da formação de brasas (MACHADO et. al, 2014, PINTO & LENCASTRE, 2007). A radiação das brasas é de maior comprimento de onda (zona do vermelho e do infravermelho) possuindo assim menor energia em relação a produzida pelas chamas (PINTO & LENCASTRE, 2007). Panahi et al. (2020) confirma essa hipótese, em forno tubular eles inseriram partículas de palha de milho torrefada, com tamanho de 212 – 300 µm, em uma temperara inicial de 1400 K do forno. Na combustão dos voláteis restantes a temperatura foi maior (máximo de 1900 °C) do que a fase de combustão material sólido remanescente (em média 1300 °C), porém a concentração de oxigênio no reator foi mínima.

A biomassa lignocelulósica tem a função de permitir uma chama regular dentro da câmara de combustão na fornalha. A câmara é um volume que tem o papel de manter o fogo numa temperatura alta com DC suficiente para que o biocombustível queime totalmente antes dos gases alcançarem os dutos trocadores de calor (HENNE, 2018; ICATERM, 2023; LAPHIRATTANAKUL et al., 2020; SANTOS et al.; 2020). Quando a caldeira é desligada a chama na câmara de combustão apaga, por isso é muito importante a duração da chama da biomassa durante seu funcionamento.

Considerando um processo que utiliza biomassa lignocelulósica, onde um dos principais objetivos seja garantir uma temperatura elevada por tempo contínuo para aquecer um fluído em movimento. Como ocorre em uma caldeira acima à 800 °C (KARIM & NASER, 2018; OBERNBERGER, 1998), a duração da chama pode determinar o tempo de alimentação de biomassa dentro da fornalha para garantir temperaturas acima de 1027 °C da chama e dos gases produzidos (Figura 8). Já o poder calorifico pode não ter muito efeito de decisão na economia de biomassa, se o objetivo for garantir uma temperatura alta e estável.



Figura 8- Computational Fluid Dynamics (CFD) da biomassa dentro da fornalha.

Fonte: Bermúdez et al. (2020)

Após a eliminação dos voláteis durante a combustão, a biomassa residual forma um biochar com elevado poder calorífico, pois é rico em cadeias aromáticas derivadas da lignina, que tem um poder calórico superior de aproximadamente 25 MJ/kg (ARAÚJO et al., 2020).

Com o tratamento térmico de biomassa, há um aumento da temperatura do início de degradação térmica. Por exemplo, no TGA de um biochar feito a 600 °C, a degradação da massa seca só começa a ocorrer a partir de 500 °C (Capítulo 03 – figura 04). E quem tem calor suficiente para dar a energia de ativação mínima no material na caldeira é a chama, se há um abastecimento contínuo de biomassa há chama suficiente para consumir o biochar gerado anteriormente. Em última análise, o teor de matérias voláteis, a duração da chama e o tempo de ignição são muitos importantes para os biocombustíveis lignocelulósicos.

Para o poder calorifico ser aproveitado é preciso aumentar o tempo de residência do biocarvão na grelha. Pois após a de volatilização, o carbono fixo vai exigir um maior tempo para liberar energia. Um poder um calorífico alto resulta em um maior rendimento energético, mas não garante o tempo de dosagem dentro da fornalha. Pois ele não tem uma correlação com a duração da biomassa.

A análise elementar é utilizada para determinar a porcentagem em peso de elementos químicos (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre) e fornece resultados mais
precisos que a análise imediata (Tabela 03). Entretanto, a análise imediata é uma forma mais simples e barata de investigar as propriedades da biomassa. A estimativa de PCSs de combustíveis de biomassa com base em análise imediata foi amplamente descrita na literatura (NOUSHABADI et al., 2021).

Tratando-se de uma visão química elementar de uma biomassa, um bom combustível deve ter altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de enxofre, nitrogênio, oxigênio e cloro. O carvão mineral, tem um poder calorífico de 8,37 a 37,68 MJ.kg⁻¹. O PCS é diretamente proporcional ao teor de carbono (de 60 à 96%) e inversamente proporcional ao teor de oxigênio (de 40 à 5%) (KUCHENBECKER, 2018). Já na biomassa lignocelulósica, observou-se que teor de carbono varia de 27,81% a 46,81 %, de 0,33 a 2,87% para o teor de nitrogênio, de 0,17% a 0,56% de enxofre, de 0,03 a 6,95% de hidrogênio e de 38,68 a 55,23% de oxigênio.

Biomassa	Ν	С	S	Η	0
Álamo preto (galho)	0,33	45,62	0,59	00,03	53,43
Amendoeira (galho)	0,65	47,35	0,16	06,36	45,47
Bolota de carvalho (noz)	0,80	41,84	0,25	06,82	50,28
Bolota de carvalho americano (noz)	0,60	44,68	0,18	05,98	48,55
Carvalho (galho)	2,87	48,26	0,33	06,28	42,26
Casca de álamo preto	0,42	43,25	0,34	06,33	49,66
Casca de eucalipto	1,69	46,53	0,30	05,87	45,61
Castanheiro da Índia (galho)	1,05	43,71	0,43	06,27	48,54
Cavaco de castanheira	0,23	45,30	0,17	06,10	48,80
Cavaco de eucalipto	0,14	44,77	0,15	06,33	48,51
Cavacos de pinus e eucalipto	1,59	45,90	0,19	06,30	46,03
Cerejeira (galho)	0,52	46,42	0,17	06,21	46,68
Cipreste (madeira)	0,35	27,81	0,18	05,70	65,96
Fruto de eucalipto	1,14	46,81	0,39	05,81	45,84
Laranjeira (galho)	0,56	45,76	0,21	06,12	47,34
Limoeiro (galho)	0,54	54,74	0,33	05,72	38,68
Madeira de álamo preto	0,18	46,19	0,56	05,70	47,36
Nespereira (galho)	0,52	44,36	0,18	06,17	48,77
Poda de carvalho	0,73	37,89	0,21	05,94	55,23
Poda de oliveira	1,47	45,36	0,28	05,47	47,42
Videira (galho)	0,76	45,00	0,46	06,95	46,83

Tabela 3- Análise elementar de várias biomassas.

Fonte: Garcia et al. (2012)

3. CONCLUSÃO

A biomassa lignocelulósica é um suprimento energético importante para diminuir as emissões de fontes de energia na matriz brasileira pela substituição a matriz fóssil. Conhecer o material biocombustível é essencial para melhor compreender seus principais parâmetros energéticos. Não se encontrou uma relação matemática entre o carbono fixo e o tempo de residência, uma relação matemática entre o teor de matérias voláteis e o tempo de ignição, bem como a duração de chama. E bem como o efeito da umidade nestes paramêtros.

4. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, L. C. P.; YAMAJI, F. M.; LIMA, V. H.; BOTARO, V. R. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. Bioresource Technology, v. 314, 123757, 2020.

BERMÚDEZ, C. A.; PORTEIRO, J.; VARELA, L. G.; CHAPELA, S.; PATIÑO, D. Threedimensional CFD simulation of a large-scale grate-fired biomass furnace. Fuel Processing Technology, 198, 106219, 2020.

CHEN, W.; CHEN, Y.; YANG, H.; XIA, M.; LI, K.; CHEN, X.; CHEN, H. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: products characteristics and interaction effect Bioresour. Technol., 245, pp. 860-868, 2017.

CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. Fuel. v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.

DAS, P. K.; DAS, B. P.; DASH, P. Potentials of postharvest rice crop residues as a source of biofuel. In Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts, 275-301, 2020.

DEMIRBAŞ, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. Fuel, v. 76, n. 5, p. 431-434, 1997

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic

biomass. Renewable Energy. v. 129, p. 695-716, 2018.

EUROPEAN COMMISION. Communication from the commission to the european parliament and the council. Brussels, 2016. Disponível em: https://ec.europa.eu/ transparency/regdoc/rep/1/2016/EN/1-2016-110-EN-F1-1.PDF>. Acessado em 13 jan. 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2020: ano base 2019. Rio de Janeiro: EPE, 264 p, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2021: ano base 2020. Rio de Janeiro: EPE, 268 p, 2021.

FERNANDES, D. R.; EVANGELISTA, B. D. V.; PINTO, B. P.; ROCHA, A. S.; DE ANDRADE, D. F.; REZENDE, M. J. C..; DE ARAÚJO MOTA, C. J. Panorama Geral da Utilização de Líquidos Iônicos para Fracionamento e Transformação da Biomassa Lignocelulósica. Revista Virtual de Química, v. 13, n. 6, 1431-1456, 2012.

FURTADO, T. S.; FERREIRA, J. C.; BRAND, M. A.; NEVES, M. D. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de Pinus taeda em diferentes idades. Revista Árvore. v.36, n.3, p.577-582, 2012.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology., v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GARCÍA, R., PIZARRO, C., LAVÍN, A. G., & BUENO, J. L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. Bioresource technology, v. 139, 1-4, 2013.

GOLDEMBERG., J & PALLETA, F. C. Série energia e sustentabilidade: Energias Renováveis. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 110 p., 2012.

HANSTED, A. L. S. Aproveitamento de cinzas de caldeira para calagem do solo. 2020. 84 f. Dissertação (Doutor em Agronomia: Energia na Agricultura) – Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2020.

HENNE, R. A. Caracterização da formação e da composição das cinzas e dos problemas associados à combustão da biomassa florestal em caldeira, 2018. 114 f. Dissertação (Mestre em

Engenharia Florestal.) Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, 2018.

HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J. U.; HERNÁNDEZ-DE LIRA, I. O.; CRUZ-SANTOS, M. M.; SAUCEDO-LUEVANOS, A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, F.; BALAGURUSAMY, N. "Insight into Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass to Increase Biogas Yield: Current State, Challenges, and Opportunities" Applied Sciences v. 9, n. 18, 3721, 2019.

HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. T.; KUAN, W. H.; LO, S. L. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis. Energy, v. 89, 974-981, 2015.

ICATERM. Disponível em: https://www.icaterm.com.br/conheca-as-principais-partes-componentes-da-caldeira-de-vapor/. Acessado em 18 fev. 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Explore energy data by category, indicator, country or region. Disponível em: < https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource >. Acessado em 08 jan. 2023.

JENKINS, B.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. Fuel processing technology, v. 54 n. 1-3, 17-46, 1998.

KARIM, M. R., & NASER, J. CFD modelling of combustion and associated emission of wet woody biomass in a 4 MW moving grate boiler. Fuel, v. 222, 656-674, 2018.

KUCHENBECKER, M. Minerais energéticos. Belo Horizonte: CODEMGE, 2018.

LAPHIRATTANAKUL, P.; CHAROENSUK, J.; TURAKARN, C.; KAEWCHOMPOO, C.; SUKSAM, N. Development of pulverized biomass combustor with a pre-combustion chamber. Energy, v. 208, 118333, 2020.

LAUREANO-PEREZ, L.; TEYMOURI, F.; ALIZADEH, H.; DALE, B. E. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. Applied biochemistry and biotechnology, v. 124, n. 1, 1081-1099, 2005.

LIU, S. Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. Biotechnology Advances. v. 28, n, 5, p. 563-582, 2010.

LOVATO, É. S.; DONATO, L. M.; LOPES, P. P.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Application of supercritical CO2 for delaminating photovoltaic panels to recover valuable materials. Journal of CO₂ Utilization, v. 46, p. 101477, 2021.

LUBWAMA, M.; YIGA, V. A.; SSEMPIJJA, I.; LUBWAMA, H. N. Thermal and mechanical characteristics of local firewood species and resulting charcoal produced by slow pyrolysis. Biomass Conversion and Biorefinery, p. 1-16, 2021.

MACKAY, D. J. C. Sustainable energy - Without hot air. UIT: Cambridge, UK, 308 p., e ed., 2009.

Y. MURANAKA, H. NAKAGAWA, I. HASEGAWA, T. MAKI, J. HOSOKAWA, J. IKUTA,K. MAE Lignin-based resin production from lignocellulosic biomass combining acidic saccharification and acetone-water treatment. Chem. Eng. J., 308, pp. 754-759, 2017

MARTINS, P. I.; BELÉM, L. B. C.; SZABO, J. K.; LIBONATI, R.; GARCIA, L. C. Prioritising areas for wildfire prevention and post-fire restoration in the Brazilian Pantanal. Ecological Engineering, v.176, 2022, 106517.

MACHADO, G. O.; CHRISTOFORO, A. L.; BERTOLINI, M. S.; DINIZ, C. C. C.; SILVA, F. N.; SZEKUT, F. P.; MATOS, F. G. Avaliação da qualidade energética e ambiental de fogão à lenha portátil para a cidade de Irati/Pr. Journal of Biotechnology and Biodiversity, v. 5, n. 2, 182-193, 2014.

MALARD, A. A. M. Avaliação ambiental do setor de siderurgia não integrada a carvão vegetal do Estado de Minas Gerais, 2009 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2017.

NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção

de Briquetes. Revista Virtual de Química. v. 9. n. 1, p 150-162, 2017.

NIETO, P. J. G.; GARCÍA–GONZALO, E.; PAREDES–SÁNCHEZ, B. M.; PAREDES– SÁNCHEZ, J. P. Forecast of the higher heating value based on proximate analysis by using support vector machines and multilayer perceptron in bioenergy resources. Fuel, 122824, 2021.

NOUSHABADI, A. S.; DASHTI, A.; AHMADIJOKANI, F.; HU, J.; MOHAMMADI, A. H. Estimation of higher heating values (HHVs) of biomass fuels based on ultimate analysis using machine learning techniques and improved equation. Renewable Energy, v. 179, 550-562, 2021.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). Climate. Disponível em: < https://public.wmo.int/en/our-mandate/climate >. Acessado em 13 jan. 2022.

OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. Biomass and bioenergy, v. 14, n. 1, 33-56, 1998.

ÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. Energy Procedia, v. 107, n. 1, p. 130 - 136, 2017.

OLIVEIRA, P.; PEREIRA ANTUNES, M. L.; CRISTINO DA CRUZ, N. ; RANGEL, E. C.; GARCEZ DE AZEVEDO, A. R. ; DURRANT, S. F. . Use of Waste Collected From Wind Turbine Blade Production As An Eco-Friendly Ingredient In Mortars For Civil Construction. Journal of Cleaner Production, v. 274, p. 122948, 2020.

PANAHI, A.; TOOLE, N.; WANG, X.; LEVENDIS, Y. A. On the minimum oxygen requirements for oxy-combustion of single particles of torrefied biomass. Combustion and Flame, 213, 426-440, 2020.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel, 84(5), 487-494, 2005.

PINTO, E. M.; CALIL JÚNIOR, C. Estudo teórico e experimental sobre a degradação térmica e os gradientes térmicos da madeira de Eucalyptus de uso estrutural exposta ao fogo. Revista Minerva, v. 3, n. 2, p. 131-140, 2006.

PINTO, M. G. & LENCASTRE, J. G. Prevenção e Protecção contra Incêndios. In: Recursos Didáctticos para a Formação em Segurança, Higiene e Saúde no Tralho. Lisboa: Perfil, Delta Consultores e ISPA, 1 ed., 112p., 2007.

PROTÁSSIO, T. P.; BULALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JUNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 31, n. 66, 113-122, 2011.

PYNE, S. J. Fire: a brief history. University of Washington Press, 2019.

QASEEM, M. F.; SHAHEEN, H.; WU, A. M. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 144, 110996, 2021.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. Biologia vegetal. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara: Koogan, 1996. 728p.

RUIZ, H. A.; CONRAD, M.; SUN, S. N.; SANCHEZ, A.; ROCHA, G. J.; ROMANÍ, A.; CASTRO, E.; ROSA, A. T.;.RODRÍGUEZ-JASSO, R. M.; ANDRADE, L. P.; SMIRNOVA, I.; SUN, R. C.; MEYER, A. S. Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept. Bioresource technology, v. 299, 122685, 2020.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; Rezende, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. Química Nova. v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SINGH, A. K., & JHA, M. K. Petrochemical evaluation and classification of coal deposits of Barka Sayal area, South Karanpura Coalfield and suggestion for its proper utilisation. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, v. 18, n. 1-2, p. 39-54, 2018.

SANNIGRAHI, S.; PILLA, F.; MAITI, A.; BAR, S.; BHATT, S.; ZHANG, KEESSTRA, S.; Q.; CERDA, A. Examining the status of forest fire emission in 2020 and its connection to COVID-19 incidents in West Coast regions of the United States. Environmental Research,

2022, 112818.

SANTOS, L. F. R.; AYOUB, J. P.; OLIVEIRA, M. R. N. Sustentabilidade: A viabilidade de um combustível alternativo para o uso de caldeira de biomassa. São Luís: Editora Pascoal, 1 ed., 87 p., 2020.

SETHUPATHY, S.; MORALES, G. M.; GAO, L.; WANG, H.; YANG, B.; JIANG, J.; ZHU, D. Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. Bioresource Technology, v. 347, 126696, 2022.

SINGH, S. K. Ionic liquids and lignin interaction: An overview. Bioresource Technology Reports, v. 17, 100958, 2022.

SHURONG, W.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. Progress in Energy and Combustion Science. v. 62, n. 1, p. 33-86, 2017.

DE SOUZA LIMA, J.; RIBEIRO, M. X.; AMORIM, F. S.; BORGES, C. H. A.; DE SOUZA, M. P.; ABREU, Y. K. L. Produção e avaliação de briquetes de capim elefante, Pennisetum purpureum Schum., cultivados com doses de nitrogênio. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 11, n. 2, 29-36, 2016.

SUN, Q.; CHEN, W. J.; PANG, B.; SUN, Z.; LAM, S. S.; SONNE, C.; YUAN, T. Q. Ultrastructural change in lignocellulosic biomass during hydrothermal pretreatment. Bioresource technology, v. 341, 125807, 2021.

TAISHAN GROUP BOAO. Disponível em: < https://www.youtube.com/watch?v=GsqLLCU xvog>. Acessado em 18 jan. 2023.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, Fuel. v. 94, n. 1, p. 1-33, 2012.

VEREVKIN, S. P.; EMEL'YANENKO, V. N.; SIEWERT, R.; PIMERZIN, A. A. Thermochemistry of the lignin broken bits. Fluid Phase Equilibria, v. 522, 112751, 2020.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel, v. 90, n. 3, p. 1128 - 1132, 2011.

J. YU, N. PATERSON, J. BLAMEY, M. Millan Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass Fuel, 191, pp. 140-149, 2017.

WANG, B.; SPESSA, A. C.; FENG, P.; HOU, X.; YUE, C.; LUO, J.; CIAIS, P.; WATERS, C.; COWIE, A.; NOLAN, R. H.; NIKONOVAS, T.; JIN, H.; WALSHAW, H.; WEI, J.; GUO, X.; LIU, D. L.; YU, Q. Extreme fire weather is the major driver of severe bushfires in southeast Australia, Science Bulletin, 2021.

CAPÍTULO 02

DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE IGNIÇÃO E DURAÇÃO DA CHAMA DE BIOMASSAS EM UM FORNO MUFLA

Resumo

Medir as características energéticas dos biocombustíveis sólidos pode ajudar a determinar as espécies mais adequadas para a combustão. O objetivo foi propor uma nova metodologia para determinação do tempo de ignição e duração da chama em biomassa lignocelulósicas. Foi utilizado um forno mufla, ao invés de um epirradiador, para mensurar as variáveis. A temperatura ótima do forno foi definida de acordo com o tempo médio de ignição das biomassas disponível na literatura. Dez biomassas foram analisadas para obter seu poder calorífico superior (PCS), material volátil, teor de carbono fixo, teor de cinzas, tempo de ignição e duração da chama. Os resultados mostraram uma alta correlação entre o teor de voláteis da biomassa, o tempo de ignição e a duração da chama. Na literatura, é descrito que altos níveis de materiais voláteis aceleram a ignição do material. Assim, a associação entre os materiais voláteis e as variáveis analisadas justifica a utilização da metodologia do forno mufla. Além disso, biomassas com altos níveis de materiais voláteis têm durações de chama mais longas do que outros biocombustíveis sólidos.

Palavras-chave: Forno mufla, Inflamabilidade, Tempo, materiais voláteis.

DETERMINATION OF THE IGNITION TIME AND DURATION OF THE BIOMASS FLAME IN A MUFLA FURNACE

Abstract

Measuring the energy characteristics of solid biofuels can help to determine the most suitable species for combustion. The objective of this study is to propose a new methodology for determining the ignition time and flaming duration in lignocellulosic biomass. A muffle furnace was used, instead of an epiradiador, to measure the variables. The optimal oven temperature was defined according to the average time-to-ignition of biomasses in the literature. Ten biomasses were analyzed to obtain their high heating value, volatile matter, fixed carbon content, ash content, time-to-ignition, and flaming duration. The results showed a high correlation between the biomass volatile content, time-to-ignition, and flaming duration. In the literature, it is described that high levels of volatile matter and the variables analyzed justifies the use of the muffle furnace methodology. Furthermore, biomasses with high levels of volatile matter have longer flaming durations than other solid biofuels.

Keywords: Muffle Furnace, Flammability, Time, Volatile matter.

1 INTRODUÇÃO

A biomassa pode ser usada como combustível sólido. Para avaliar o potencial dos biocombustíveis sólidos, diferentes variáveis energéticas podem ser medidas por meio da análise imediata. Trata-se de uma metodologia simples, de baixo custo e amplamente utilizada (NBR 8112, 1986; D1762, 2013) na qual o biocombustível seco é dividido em três frações de teor: cinzas, matéria volátil e carbono fixo (HANSTED et al, 2016; NAKASHIMA et al., 2017; AYŞEÖZYUĞURAN & YAMAN, 2017; SILVA et al., 2015).

A matéria volátil da biomassa consiste em gases incineráveis (hidrogênio, hidrocarbonetos leves e alcatrão) e gases não incineráveis (água e dióxido de carbono) (GARCIA et al., 2012). Gases incineráveis aumentam a reatividade e a taxa de combustão, evitando que altas temperaturas sejam alcançadas (NOGUEIRA et al., 2000; OBERNBERGER & THEK, 2004). Em biocombustíveis não pirolisados, como a lenha e resíduos

lignocelulósicos, os materiais voláteis podem constituir 65-85% do material (GARCIA et al., 2012).

A inflamabilidade de um combustível sólido é uma das principais variáveis que influenciam o processo de combustão (SILVA et al., 2019). A inflamabilidade está relacionada com a capacidade de ignição do biocombustível, com características que mantêm a queima do biocombustível, com velocidade de queima e com a quantidade de biocombustível queimado (HERNANDO, 2009).

De acordo com Kovalsyki et al. (2016), parâmetros como o tempo de ignição e duração da chama fornecem as características da inflamabilidade dos biocombustíveis e são amplamente estudadas em temáticas sobre o controle e combate de incêndios florestais. Entretanto, a inflamabilidade (tempo de ignição e duração da chama) não é tão utilizada nos estudos de caldeiras de biomassa. O procedimento para determinar essas variáveis requer um epirradiador (Figura 9), que irradia calor para as amostras testadas (ORMENO et al., 2020; MOLINA et al., 2019; DELLA ROCCA et al., 2015). Equipamentos de forno mufla, comumente encontrados em laboratórios, também liberam calor e podem ser utilizados para o mesmo procedimento. Gill & Moore (1996) testaram um forno mufla a 400°C para medir o tempo de ignição; no entanto, o estudo não foi publicado.

Figura 9 - Epirradiador à esquerda (LUCAS, 2019) e forno mufla á direita (AUTORIA PRÓRIA, 2023).



O objetivo deste trabalho foi testar uma nova metodologia em forno mufla para validar a determinação do tempo de ignição e duração de chama dos materiais lignocelulósicos, bem como sua associação com o material volátil.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta de materiais

O trabalho foi realizado no laboratório de Bioenergia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus Sorocaba.

Foram coletados diferentes resíduos lignocelulósicos: *Pinus elliottii* (serragem), *Tectona grandis* (serragem), *Eucalyptus urophylla*, *E. grandis* (ramo), *Saccharum officinarum* (restos de palha), *Bambusa vulgaris* (colmo), *Attalea speciosa* (restos do mesocarpo), *Ficus elastica* (serragem), *Cocos nucifera* (restos do mesocarpo), *Apuleia leiocarpa* (serragem) e *Dinizia excelsa* (serragem). As amostras foram secas por 24 h à 103 °C, depois trituradas em um triturador (marca Lippel e modelo TM-05) e posteriormente moídas em um moinho de facas Wiley (Marconi, MA340). Em seguida, o material foi passado por uma peneira de 18 mesh (ISO 18122, 2015; ISO 18123, 2015). A Figura 10 apresenta a metodologia.

Figura 10- Fluxograma do processo de teste do forno mufla como nova metodologia. Tempo de ignição (TI); duração da chama (DC); matéria volátil (TVM); teor de carbono fixo (TCF); teor de cinzas (TC)



2.2. Tempo de ignição e duração da chama (inflamabilidade)

O tempo de ignição (TI) e a duração da chama (DC) foram adaptados de Silva et al. (2019) e Kovalsyki et al. (2016). O equipamento utilizado foi um forno mufla (marca Bravac, modelo M2/3). Inicialmente, foi realizado um teste para definir a temperatura do forno mufla (400 °C, 500 °C, 600°C, 700°C e 800°C) que ocasionasse a autocombustão do material em um tempo inferior a dois minutos. Foi utilizado somente um tipo de biomassa para o teste (*T. grandis*). Utilizou-se um arduíno (marca UNO SMD, modelo CH340) e um termopar tipo K para plotar o comportamento térmico da biomassa nos diferentes ambientes térmicos. A temperatura foi coletada de meio em meio segundo. Assim, foi possível estimar a temperatura da biomassa no momento da autoignição do material (figura 11).

Para a análise do tempo (TI e DC), um grama de biomassa foi colocado em um cadinho de 25 ml posicionado no centro do forno mufla, com a porta aberta e na temperatura a ser descoberta no experimento. O cronômetro foi acionado no instante em que a amostra foi colocada na mufla. O TI (s) foi determinado no intervalo entre o posicionamento no forno até

o momento do surgimento da chama. O tempo entre o aparecimento e a ausência da chama foi denominado DC (s). Dez repetições foram realizadas para cada amostra.



Figura 11- Arduíno (a) e ensaio do tempo de ignição e de chama na mufla (b).

Fonte: Autoria própria (2023)

2.3 Análise imediata

2.3.1 Teor de materiais voláteis

Amostras de cada biomassa seca foram separadas. Um grama de cada material, com tamanho de partícula maior que uma peneira de 18 mesh, foi colocado em um cadinho calcinado com tampa. A amostra foi colocada em um forno mufla Jung modelo LF0212 (figura 12) a 900°C por 7 minutos (ISO 18123, 2015). Após o resfriamento do material em dessecador, foi possível calcular a matéria volátil conforme abaixo:

$$TMV(\%) = [\frac{(mi-mf)}{mi}]x100$$

Onde mi é a massa seca inicial, mf é a massa final após 7 min e TMV é o teor de matéria volátil.

2.3.2 Teor de cinzas

Para o cálculo do teor de cinzas, um grama de cada amostra (granulometria maior que 18 mesh) foi colocado em um cadinho calcinado. A amostra foi colocada em um forno mufla. O aquecimento (20°C.min⁻¹) foi de 27°C a 250°C, e a temperatura permaneceu em 250°C por mais uma hora. Após o tempo decorrido, a temperatura do forno mufla foi elevada para 550°C. Ao atingir essa nova temperatura, a amostra permaneceu na mufla por mais duas horas. O teste foi considerado completo quando a amostra atingiu uma massa constante (ISO 18122, 2015). O teor de cinzas (TC) foi calculado da seguinte forma:

$$TC(\%) = (\frac{mf}{mi})x100$$

Onde mi é a massa seca inicial, mf é a massa final e CZ é o teor de cinzas.

2.3.3 Teor de carbono fixo

Para calcular o teor de carbono fixo (TCF) foi calculado através da seguinte fórmula: TCF(%) = 100 - (TMV + CZ)

Figura 12- Forno mufla e cadinho de cerâmica utilizados na análise imediata, ou valores de TMV, TC e TCF.





Fonte: JUNG (2022) & GOOGLE IMAGENS (2022).

2.4 Poder calorífico superior (PCS)

Os ensaios de poder calorífico superior (PCS) foram realizados com biomassas secas e com granulometria que passaram pela peneira de 18 mesh. O PCS da biomassa foi feito na bomba calorimétrica (IKA C 200). O aparelho (figura 13) utiliza 2 L de água por análise. A

temperatura da água foi ajustada na faixa de 18 a 23° C. A biomassa foi inserida no vaso calorímetro e o conjunto foi pressurizado com 30 bar de oxigênio. Estas condições atestam os requisitos da norma ASTM D5865 (2019).



Figura 13- Bomba calorimétrica utilizada nos ensaios.

Fonte: IKA (2022).

2.5 Análise estatística

Os efeitos das variáveis analisadas foram submetidos à análise de variância a 5% de significância. Nos atributos em que a hipótese nula foi rejeitada, as médias foram comparadas também a 5% de significância pelo teste de Tukey. Uma matriz de correlação foi submetida a uma análise de variância a 5% de significância. O software R foi utilizado para as análises estatísticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas temperaturas de 400°C e 500°C não foram observadas a ignição da biomassa padrão em um tempo inferior a 2 minutos. Por isso seus modelos não foram considerados e, portanto, não foram cronometrados seus TIs. Uma explicação é que as temperaturas (400 °C e 500 °C)

não foram suficientes para elevar a temperatura do cadinho+biomassa até o ponto de ignição, dentro de 2 minutos. Sendo que a degradação térmica ocorre primeiro na hemicelulose, depois na celulose e por fim na lignina (CHEN; KUO, 2010). A Tabela 4 apresenta os resultados dos TIs nas respectivas temperaturas que foram consideradas. A variação de temperatura (desvio padrão amostral) do termômetro infravermelho foi de 10,11 °C.

Tabela 4- Modelos de temperatura de ignição para calibração de uma biomassa padrão ajustada. Temperatura (Temp.)

60086.0TEMP =2,5874(TI)+70,270,989303,0570057.0TEMP =3.2555(TI)+78.670,959249,05	Cemp. (°C)	TI (s)	Modelo (°C):	R ²	Temperatura de auto- ignição(°C)
700 57.0 TEMP = 3.2555(TI)+78.67 0,959 249,05	600	86.0	TEMP =2,5874(TI)+70,27	0,989	303,05
	700	57.0	TEMP = 3.2555(TI)+78.67	0,959	249,05
750 46.0 TEMP = 3,7759(TI)+63.87 0,969 231,00	750	46.0	TEMP =3,7759(TI)+63.87	0,969	231,00
800 31.0 TEMP =4,9259 (TI)+19,79 0,994 197,13	800	31.0	TEMP =4,9259 (TI)+19,79	0,994	197,13

^{*} R² (coeficiente de correlação); TI (tempo de ignição).

Kovalsyki et al. (2016), encontraram um TI em média com 41 s. Esse valor ficou entre o tratamento de 700 e 800 °C. Por isso foi criado um tratamento intermediário entre os dois valores (750 °C). O qual apresentou um TI de 46 s (figura 13b), ou seja, cinco segundos de diferença de Kovalsyki et al. (2016). Portanto, neste estudo, a temperatura de 750 °C foi estabelecida para a análise de todas as biomassas que foram testadas. De acordo com Jančauskas e Buinevičius (2021) essa é temperatura mínima encontrado dentro de caldeiras de biomassas flamotubulares (Figura 14).





Fonte: Jančauskas e Buinevičius (2021).

A taxa de aquecimento da biomassa em temperatura ambiente de 600 °C foi de 2,59 °C.s⁻¹. Em 700 °C a taxa de aquecimento foi 3,26 °C.s⁻¹, já em 750°C e 800°C a taxa de aquecimento foi de 3,78 e 4,92 °C.s⁻¹, respectivamente (figura 15a). A tendência de inclinação das curvas acompanha as taxas descritas.

Protásio et al. (2017), durante uma análise termogravimétrica, encontraram o primeiro pico de degradação térmica a uma temperatura de combustão de 329°C para a casca de babaçu, enquanto para *Pinus densiflora*, o primeiro pico foi encontrado a 340°C. Esses valores estão próximos do modelo de 600 °C (303,5 °C). De acordo com Nunes (2015), entre os 200°C e os 400°C a ignição poderá ocorrer na madeira, a autoignição ocorreu dentro destas faixas de temperaturas.

Ressalta-se que a combustão espontânea da madeira ocorre em temperaturas próximas a 280°C (SHI; ZHOU; CHENG, 2017). No entanto, quando ocorre a despolimerização da biomassa, as reações exotérmicas ainda são insuficientes para observar o aparecimento de uma chama, que só apareceram em temperaturas acima de 383 ° C (SHI; ZHOU; CHENG, 2017).



Figura 15- Curvas de temperatura ajustadas em função do tempo ignição para diferentes temperaturas do forno mufla (a). Temperatura estimada de autoignição e tempo de ignição (b).

A Tabela 5 mostra os resultados das características energéticas para as diferentes espécies de biocombustíveis sólidos.

De acordo com Kovalsyki et al. (2016), quanto maior o TI e menor a DC, melhor é o combustível, como é o caso do carvão vegetal. O *C. nucifera* apresentou os melhores resultados para combustão, com alto TI (56 s) e menor DC (41 s).

Biomassa	TI	DC	TMV	TCF	ТС	PCS
	(s)	(s)	(%)	(%)	(%)	(j / g)
P. elliottii	34,5 ^b (±2,7)	128,5 ^f (±08)	87,44 ^e (±0,22)	12,32	$0,24^{\rm f}(\pm 0,03)$	20381 ^f
T. grandis	39,0 ^{ab} (±06)	88,8 ^{de} (±07)	81,41 ^d (±0,09)	14,05	4,54 ^g (±0,11)	19163 ^{ce}
E. urograndis	37,8 ^{ab} (±5,6)	85,5 ^{cde} (±09)	81,52 ^d (±0,19)	15,60	2,88°(±0,12)	18798 ^{bc}
S. officinarum	38,0 ^{ab} (±7,3)	$101,8^{a} (\pm 14)$	83,85 ^a (±0,29)	13,71	2,44 ^a (±0,03)	17988 ^a
B. vulgaris	51,0 ^{cd} (±6,8)	34,4 ^b (±05)	75,95 ^b (±0,30)	19,01	5,04 ^b (±0,17)	18602 ^b
A. speciosa	43,3 ^{ad} (±4,6)	74,3° (±05)	76,93 ^b (±0,42)	17,41	5,66 ^d (±0,18)	17531 ^d
F. elástica	39,8 ^{ab} (±5,0)	78,0 ^{cd} (±07)	81,11 ^d (±0,85)	17,10	1,79 ^e (±0,15)	19123 ^{ce}
C. nucifera	56,3° (±7,7)	40,7 ^b (±08)	71,10°(±0,20)	23,78	5,12 ^b (±0,07)	18139 ^a
A.leiocarpa	37,9 ^{ab} (±3,7)	92,6 ^{ae} (±07)	80,61 ^d (±0,33)	16,97	2,42 ^a (±0,12)	19461 ^e
D. excelsa	41,3 ^{ab} (±6,2)	101,6 ^a (±08)	81,30 ^d (±0,27)	18,05	0,65 ^h (±0,01)	19494 ^e

Tabela 5- Resultados do teste de flamabilidade (TI e DC), análise imediata, e poder calorífico superior das espécies estudadas.

^{*}Tempo de ignição (TI); duração de chama (DC); Teor de materiais voláteis (TMV); teor de carbono fixo (TCF); Teor de cinzas (TC); poder calorífico superior (PCS).

P. elliottii apresentou queimas de alta intensidade, com TI curto (34,5 s), DC longo (128,5 s), maior quantidade de combustível queimado (20381 j/g) e menor teor de cinzas (0,24). Vasconcelos (2019) encontrou o menor TI e maior DC para Pinus sp. ao comparar com outras espécies da caatinga. A umidade do material, considerando uma variação de 4%, pode afetar TI e DC, a maior umidade dentre cinco espécies de serrapilheira no ecótono cerrado-pantanal aumentou o DC e atrasou o TI (MARTINS, 2017). Porém, no presente estudo a umidade foi padronizada a um valor próximo de zero.

Valores de cinzas acima de 1% nas biomassas indicam a presença de impurezas (GARCIA et al., 2012). A maior parte das amostras foi coletada em forma de serragem em um piso, onde podem estar presentes impurezas como a sílica.

Para enfatizar Kovalsyki et al. (2016) foi realizado um ensaio com amostras de *T. grandis* in natura, torrefada a 300 °C e pirolisada a 450 °C (figura 16). Onde o principal parâmetro energético, o poder calorífico superior, apresentou valores de 19026, 24989 e 26899 j.g⁻¹ respectivamente para o material in natura (MV=81,41%), pirolisado à 300 °C (MV=48,68%) e pirolisado à 450 °C (MV=22,31%). Ou seja, houve também uma melhora

expressiva no PCS com aumento de TI e a diminuição de DC. Pois diminuiu o teor de materiais voláteis e consequentemente aumentou o teor de carbono fixo do material.



Figura 16- Influência do teor de voláteis no tempo de ignição e duração de chama.

De acordo com Rybak et al. (2019), o TI mede o intervalo desde o momento em que a amostra é introduzida em uma atmosfera quente até o aparecimento de uma chama ao redor da amostra. Essa relação foi observada no forno mufla. A Figura 17 mostra a relação entre o conteúdo de materiais voláteis, TI e DC.



Figura 17- Matéria volátil em função do tempo de ignição e duração de chama.

Observou-se que quanto maior o teor de voláteis, menor o TI do material, apresentando forte correlação entre as variáveis (ρ = -0,93). Isso é consistente com a literatura como GARCIA et al. (2012); NOGUEIRA et al. (2000); OBERNBERGER & THEK (2004). O material volátil mais alto na biomassa resulta em uma maior reatividade e uma temperatura de ignição mais baixa para a biomassa em comparação com o carvão (FATEHI et al., 2019). Rybak et al. (2019) afirmaram que o TI varia de acordo com a composição do material volátil.

Quanto menor o teor de voláteis, menor a DC das biomassas testadas, apresentando forte correlação ($\rho = +0,92$). Nas amostras, observou-se ignição homogênea; isto é, quando a ignição ocorre primeiro na fase gasosa, o envelope de chama ao redor da amostra impede que o oxigênio atinja a superfície da amostra (FATEHI et al., 2019; RYBAK et al, 2019). Isso justifica a carbonização das amostras após o final das análises.

Considerando os ensaios de índice de combustão em briquetes (biomassa lignocelulósica compactada) proposto por Quirino e Brito (1991), pode-se chegar em alguns resultados com relação a utilidade de DC e TI: quanto maior o teor de voláteis, maior é a temperatura atingida e menor é o tempo até atingir a temperatura máxima; quanto maior a temperatura atingida menor é a massa de material remanescente no queimador em relação à massa inicial após o término do ensaio (SPADIM et al., 2020). Logo, pode-se inferir que, quanto maior a DC, maior será a temperatura atingida em velocidade rápida e menor será a massa remanescente no final do ensaio. Já para TI, a relação é inversa.

4. CONCLUSÃO

A determinação do tempo de ignição e duração de chama para biomassa utilizando o forno mufla é eficaz, relativamente simples, barata e rápida. Quanto maior o teor de voláteis do biocombustível maior é a duração da chama e menor é o tempo de ignição do material. Se em um determinado processo é de interesse garantir temperaturas elevadas por maior tempo, biomassas com maior teor de matérias voláteis são mais indicadas.

5. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D1762-13: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D5865-19: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112 – carvão vegetal – análise imediata. Rio de Janeiro, 5 p., 1986.

AYŞEÖZYUĞURAN, A. & YAMAN, S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. Energy Procedia, v. 107, n. 1, 130-136, 2017.

CHEN, W. H.; KUO, P. C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. Energy. v. 35, n. 6, p. 2580-2586, 2010.

DELLA ROCCA, G.; HERNANDO, C.; MADRIGAL, J.; DANTI, R.; MOYA, J; GUIJARRO, M.; MOYA, B. Possible land management uses of common cypress to reduce wildfire initiation risk: A laboratory study. Journal of Environmental Management, v. 159, 68-77, 2015.

FATEHI, H.; WENG, W.; COSTA, M.; LI, Z.; RABAÇAL, M.; ALDÉN, M.; BAI, X. S. Numerical simulation of ignition mode and ignition delay time of pulverized biomass particles, Combustion and Flame, v. 206, 400-410, 2019.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish

biomass wastes for energy use. Bioresource Technology, v. 103, n. 1, 249-258, 2012

GIL, A. M.; MOORE, P. H. R. Ignitibility of leaves of Australian plants. Centre for Plant Biodiversity Research, CSIRO Plant Industry, Canberra: 36, 1996.

GOOGLE IMAGENS. Disponível em: https://images.google.com.br/imghp?source=mog&gl=br&gws_rd=ssl. Acessado em 12 jan. 2022.

GOGLE MAPS. Disponível em: https://www.google.com.br/maps/@-23.5714306, 47.5177239,15z>. Acessado em 29 jan. 2022.

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. Fuel, v. 184, n. 15, 180-184, 2016.

HERNANDO, C. L. Combustibles forestales: Inflamabilidad. In: VÉLEZ, R. M. (Coord). La defensa contra incêndios forestales: fundamentos y experiências, ed. 2, Espanha: Mcgrawhill, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- EN-ISO - 18123: Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION EN-ISO - 18122: Solid biofuels - Determination of ash content, 2015.

IKA. Vídeo Manual de Operação IKA C-200. Disponível em < https://www.youtube.com/watch?v=7Stj9fCSjvg>. Acessado em 29 jan. 2022.

JANČAUSKAS, A. & BUINEVIČIUS, K. Combination of primary measures on flue gas emissions in grate-firing biofuel boiler. Energies, v. 14, n. 4, p. 793, 2021.

KOVALSYKI, B.; TAKASHINA, I. K.; TRES, T.; TETTO, A. F.; BATISTA, A. C. Inflamabilidade de espécies arbóreas para uso em cortinas de segurança na prevenção de incêndios florestais. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 36, n. 88, 387-391, 2016.

LUCAS, F. M. F.; KOVALSYKI, B.; JACOBS, R. C.; TETTO, A. F.; BATISTA, A. C.

Inflamabilidade de espécies ornamentais urbanas para uso em cortinas de segurança. Trabalho apresentado no "Wildfire 2019 Brazil", UFPR, Curitiba, 2019.

SILVA, D. A.; YAMAJI, F. M.; NAKASHIMA, G. T.; BARROS, J. L.; DA ROZ, A. L. Caracterização de biomassas para a briquetagem. Floresta, v. 45, n. 4, 713-722, 2015.

SPADIM, E. R.; JÚNIOR, H. D. J. E.; ARRUDA, N. L. F. V.; LEONELLO, E. C.; GUERRA, S. P. S. Determinação do índice de combustão e da taxa de queima de briquetes de resíduos lignocelulósicos por meio de um aplicativo de computador com coleta de dados automatizada. Energia na agricultura, v .35, n. 4,p . 531-548, 2020.

MARTINS, A. L. Possíveis destinos do carbono da serrapilheira no ecótono cerrado-pantanal, 116 f. Tese (Doutor em Física Ambiental.) – Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

MOLINA, J. R.; LORA, A.; PRADES, C.; RODRÍGUES, Y.; SILVA, F. Roadside vegetation planning and conservation: New approach to prevent and mitigate wildfires based on fire ignition potential. Forest Ecology and Management, v. 444, 163-173, 2019.

NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. Rev. Virtual Quim. v. 9, n. 1, 2017.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S.; TROSSERO, M. A.; FRISK, T. Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações. Brasília: AEEL, 1 ed., 144p., 2000.

NUNES, T. E. F. Estudo da inflamabilidade de diversos tipos de madeiras e de cortiça usados na estrutura e na envolvente de edifícios. 2015. 69 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015.

OBERNBERGER, I. & THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. Biomass and Bioenergy, v. 27, n. 6, 653-669, 2004.

OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. Biomass and bioenergy, v. 14, n. 1, 33-56, 1998.

ORMENO, E.; RUFFAULT, J.; GUTIGNY, C.; MADRIGAL, J.; GUIJARRO, M.; HERNANDO, C.; BALLINI, C. Increasing cuticular wax concentrations in a drier climate promote litter flammability, Forest Ecology and Management, v. 473, n. 1, 118242, 2020.

PINTO, E. M.; CALIL JÚNIOR, C. Estudo teórico e experimental sobre a degradação térmica e os gradientes térmicos da madeira de Eucalyptus de uso estrutural exposta ao fogo. Revista Minerva, v. 3, n. 2, p. 131-140, 2006.

PROTÁSIO, T. P.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; MIRMEHDI, S.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; KNOVACK, K. M. Combustão da biomassa e do carvão vegetal da casca do coco babaçu, Cerne, v. 23, n. 1, p. 1-10, 2017.

RYBAK, W.; MOROŃ, W.; FERENS, W. Dust ignition characteristics of different coal ranks, biomass and solid waste, Fuel, v. 237, 606-618, 2019.

SILVA, F. C. S.; DUARTE, V. B. R.; NETO, E. G.; SOUSA, I. V.; SILVA, M. V. C.; SANTOS, M. M.; PORTELLA, A. C. F.; GIONGO, M. Inflamabilidade de espécies vegetais do cerrado *stricto sensu*. Journal of Biotechnology and Biodiversity, v. 7, n. 2, 315-319, 2019.

SHI, B.; ZHOU, F.; CHENG, J. Lessons learned from fires of the wood caused by the spontaneous combustion of coal dust in underground mines. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 130: 1335–1344, 2017.

VASCONCELOS, A. D. M. Inflamabilidade de espécies da caatinga para uso em cortinas de segurança no semiárido paraibano, 2019. 69 f. Dissertação (Mestrado em m Ciências Florestais) Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Saúde e Tecnologia Rural, Patos, Paraíba, 2019.

WANG, S.; ZOU, C.; LOU, C.; YANG, H.; MEI, M.; JING, H.; CHENG, S. Effects of hemicellulose, cellulose and lignin on the ignition behaviors of biomass in a drop tube furnace. Bioresource Technology, v. 310, 123456, 2020.

WANG, S.; ZOU, C.; YANG, H.; LOU, C.; CHENG, S.; PENG, C.; ZOU, H. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the combustion behaviours of biomass under various oxygen concentrations. Bioresource Technology, v. 320, 124375, 2021.

CAPÍTULO 3

ANÁLISE DE TEMPO DE RESIDÊNCIA E TAXA DE DEGRADAÇÃO EM MUFLA: EFEITO DA PIRÓLISE NA COMBUSTÃO DA BIOMASSA DE *TECTONA GRANDIS*

Resumo

Os biocombustíveis lignocelulósicos são uma fonte indispensável para diversificar a matriz renovável e ao mesmo tempo são uma opção de baixa emissão de carbono comparadas as fontes fósseis. A Tectona grandis é uma espécie que durante sua condução pode sofrer de três a cinco desbastes ao longo do seu ciclo (20 anos). Um direcionamento dado aos resíduos da madeira desbastada é para o mercado de energia. Conhecer os parâmetros energéticos e formas de melhorar os mesmos são chaves no desenvolvimento de novos biocombustíveis sólidos. O objetivo deste trabalho foi melhorar as propriedades da biomassa de T. grandis via pirólise e apresentar uma nova metodologia para provar fenômenos físicos. Foi estudada a associação entre carbono fixo e tempo de residência em um ambiente de alta temperatura. O material foi seco, triturado e moído. Foram criados seis tratamentos térmicos (100 C °, 200 C °, 300 C °, 400 C°, 500 C° e 600 C°) com tempo de residência de duas horas. Foram analisados: o teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo, teor de cinzas, rendimento gravimétrico, poder calorífico superior, análise isotermogravimétrica (tempo de residência, taxa de degradação) e análise termogravimétrica (TGA). O poder calorífico, teve excelentes resultados com o aumento da temperatura, que consequentemente eleva o carbono fixo do material. Já os teores de materiais voláteis, teores de cinzas e rendimento gravimétrico tendem a diminuir com o aumento da temperatura. Em termos de inovação foi demostrado de forma numérica a relação do carbono fixo do material com o tempo de residência em um ambiente de alta temperatura. A metodologia desenvolvida tem menor custo que os ensaios em TGA. Ainda, O TGA possui restrições para quantidades gravimétricas maiores e não pode ser efetuada em temperatura alta e constante. O tempo de residência pode se correlacionar com o tempo de combustão e poderá ser utilizada para testar outras biomassas lignocelulósicas.

Palavras-chave: Biocombustíveis, metodologia, variação termogravimétrica, carbono fixo.

RESIDENCE TIME AND DEGRADATION RATE ANALYSIS IN MUFLA: EFFECT OF PYROLYSIS ON THE COMBUSTION OF BIOMASS FROM *T. GRANDIS*

Abstract

The lignocellulosic biofuels are an indispensable source to diversify the renewable matrix and at the same time they are a low-carbon option. *Tectona grandis* is a species that during its conduction can suffer from three to five thinnings throughout its cycle (20 years). One direction given to thinned wood is for the energy market. Knowing the energy parameters and ways to improve them are the keys in the development of new solid biofuels. The objective of this work was to improve the properties of <u>*T. grandis*</u> biomass via pyrolysis and to present a new concept test methodology. It was studied the association between fixed carbon and residence time in a high temperature environment. The material was dried, crushed and grounded. Six thermal treatments were created (100 C°, 200 C°, 300 C°, 400 C°, 500 C° and 600 C°) with a residence time of two hours. The following variables were analyzed: volatile matter, fixed carbon content, ash content, gravimetric yield, high heating value, isothermogravimetric analysis (residence time, reduction rate) and thermogravimetric analysis (TGA). The high heating value had excellent results with the increase in temperature, which consequently increases the fixed carbon in the material. However, the content of volatile materials, ash content and gravimetric yield tend to fall with the high temperature. In terms of innovation, the correlation between the fixed carbon of the material and the residence time in a high temperature environment was numerically demonstrated. The developed methodology has less cost that the analysis in TGA. Still, o TGA has restrictions for larger gravimetric measurements and cannot be performed at high and constant temperatures. Residence time can be correlated with combustion time and can be used to test other lignocellulosic biomasses.

Keywords: high heating value, fixed carbon, volatile matter, residence time.

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é um problema associado ao tipo energia (PRAŠNIKAR; DASIREDDY; LIKOZAR, 2022) utilizada pelas diferentes potências mundiais (MACKAY, 2009). Assim, viabilizar o uso de fontes de energias renováveis é uma solução para o clima, em contraponto as fontes fósseis, que respondem por mais de 81% do fornecimento mundial de energia, segundo dados de 2019 (IEA, 2022).

A biomassa é uma fonte de energia renovável, assim como a hidráulica, a eólica, a solar e a fotovoltaica (QUENEAU & HAN, 2022). A biomassa sequestra e neutraliza o carbono com um planejamento sustentável, assim pode ser uma solução frente ao desafio da descarbonização da matriz energética mundial (ROSILLO-CALLE et al., 2005).

A descarbonização com uso da biomassa florestal oferece muitos benefícios em relação aos combustíveis fósseis: é barata, menos poluidora e permite a reutilização de resíduos lignocelulósicos (SILVA et al., 2010). No manejo das espécies madeireiras são gerados resíduos florestais, que após o desbaste podem serem destinados para energia. É o caso da *Tectona grandis*, que é desbastada aos 5, 10, 15 e 20 anos (SILVA et al., 2015).

A *T. grandis* é da família Verbenaceae, é conhecida como teca, pode atingir de 30 a 40 m. O tom da casca é marrom-acinzentado claro. As folhas são grandes, brilhantes, opostas e elípticas. A superfície inferior da folha é cinzenta e pubescente (ASDAQ et al., 2021).

Os plantios de *T. grandis* começaram no Brasil no fim da década de 1960, na região do município de Cáceres - MT, onde as condições climáticas são análogas às da Índia, região de origem da espécie. Além das condições climáticas adequadas, o solo de melhor fertilidade e os manejos silviculturais apropriados contribuíram para diminuir o ciclo de produção de 80 anos, para 25 anos (DIAS; FREITAS; FREITAS, 2016).

Descrever as variáveis energéticas da biomassa de *T. grandis* é essencial para definir seu melhor tratamento energético. Na análise imediata e elementar são descritas informações sobre a conversão de biomassa pertinente a aplicações de energia, como combustão, carbonização, gaseificação e produção de combustível líquido. A análise imediata é feita para fornecer informações de umidade, carbono fixo, matéria volátil e teor de cinzas (NIMMANTERDWONG et al., 2021).

Commeh et al. (2019) produziram gás de síntese a partir de resíduos carbonizados de *T*. *grandis*. O carvão resultante, sobra do processo, apresentou valores de 75,78% de carbono fixo, 12,15% de voláteis, 5,30% de cinzas, 88,10% de carbono elementar, 0,03% de enxofre e poder calorífico de 29,1 MJ.kg⁻¹.

Uma variável energética importante e pouco caracterizada na literatura é o tempo de combustão e taxa de combustão na temperatura da fornalha. Há uma delimitação do uso do equipamento de termogravimetria aplicada, pois as análises têm início em temperaturas abaixo de 100 °C (IONASHIRO et al., 2014). A análises em TGA utilizam massas pequenas (5 a 30 mg) que ao serem submetidas diretamente em temperaturas elevadas (acima de 200°C) não apresentam estabilidade de massa para dar início à análise (tempo de ignição e duração da chama). Tratando-se biomassa, com altos teores de voláteis, ao iniciar a análise é registrado uma massa inicial bem inferior a real, pela devolatilização imediata do material. Trabalhar com massas maiores em uma análise isotermogravimetrica, ou seja, que possibilita a simulação de uma temperatura de fornalha, pode fornecer valores próximos para o tempo de combustão e taxa de combustão do biocombustível.

O objetivo do trabalho foi simular uma análise isotermogravimétrica, realizada em mufla, com diferentes materiais pirolisados de *T. grandis*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Local de estudo, coleta, acondicionamento e tratamento do material

O trabalho foi realizado no laboratório de Bioenergia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus Sorocaba.

Os materiais (Figura 18) utilizados no estudo foram resíduos de serragem de *Tectona grandis* (serragem). Foram coletados em uma serraria em Goiânia- GO. Os resíduos coletados foram secos em uma estufa com circulação de renovação de ar (103±5 °C). Em seguida, foram triturados utilizando-se um moinho tipo Willey (modelo MA340). E por fim os materias foram separados granulmometricamte numa peneira de 18 Mesh (ISO 18122, 2015; ISSO 18123, 2015) afim de atender as análises posteriores, ondem foram considerados a porção retida para as seguintes análises.

Figura 18- Plantio de Teca, detalhe para a sua morfologia (a). Colheita de Teca, cerne e alburno bem separados visualmente (b). Fotomacrografia de imagem transversal (c) e de 10x (d).



Fonte: IPT (2022).

Foram secas (100 C °), torrefadas (200 C ° e 300 C °) e pirolisadas (400 C °, 500 C ° e 600 C °) 10 g de material em cinco temperaturas diferentes. Para isto foram utilizados cadinhos de volume de 250 ml com tampa, os mesmos foram calcinados (750 C °). Cada material teve um tempo de residência de 2 hrs no forno mufla. Assim, foram totalizados seis tratamentos em delineamento inteiramente ao acaso, com três repetições.

2.2 Análises do comportamento térmico

2.2.1 Teor de matérias voláteis

Um grama, com granulometria superior a 18 mesh, foi colocado em cadinho calcinado e com tampa (30 ml). O conjunto foi levado a uma mufla (figura 19) com 900 °C por sete minutos (ISO 18123, 2015). Após o material esfriar em dessecador foi possível calcular o teor de materiais voláteis de acordo com equação abaixo:

TMV(%) =
$$\left[\frac{(mi-mf)}{mi}\right]x100$$
 (Eq. 01)

Onde: mi = massa seca inicial; mf = massa final após 7 minutos; TMV = Teor de materiais voláteis.

2.2.2 Teor de cinzas

Para o cálculo de teor de cinzas (Eq. 02), um grama de cada amostra (granulometria maior que 18 mesh) foi colocado em cadinho calcinado (30 ml). O conjunto foi levado a uma mufla. O aquecimento (20°C.min⁻¹) foi da temperatura ambiente até 250 °C, após atingir essa temperatura permaneceu por mais uma hora. Após o tempo decorrido, a temperatura da mufla

foi elevada para 550 °C. Ao alcançar esta nova temperatura, o conjunto permaneceu por mais duas horas no forno. Assim que atingir massa constante o ensaio foi finalizado (ISO 18122, 2015).

$$TC(\%) = (\frac{mf}{mi})x100$$
 (Eq. 02)

Onde: mi = massa seca inicial; mf = massa final; TC = Teor de cinzas.

2.2.3 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi calculado por 100% do material menos a somatória do teor de materiais voláteis e as cinzas:

$$\Gamma CF(\%) = 100 - (TMV + TC)$$
 (Eq. 03)

Onde: TCF = Teor de Carbono Fixo.

Figura 19- Forno mufla e cadinho de cerâmica utilizados na análise imediata, ou valores de TV, TC e TCF.



Fonte: JUNG (2022) & GOOGLE IMAGENS (2022).

2.2.4 Poder calorífico superior

Os ensaios de poder calorífico superior (PCS) foram realizados com biomassas secas e com granulometria superior a 18 mesh. O valor do PCS das biomassas foi estimado pela bomba calorimétrica (IKA C 200). O aparelho (figura 20) utiliza 2 L de água por análise. A temperatura da água foi ajustada numa faixa de 18 a 23° C. A biomassa foi pressurizada a 30 bar de oxigênio em um vaso do calorímetro. Essas condições atestam as requisições da norma ASTM D5865 (2019).


Figura 20- Bomba calorimétrica utilizada nos ensaios.



2.2.5 Rendimento gravimétrico

Os rendimentos gravimétricos em carvão para cada tratamento (RG) foram obtidos em relação à massa seca de biomassa moída. Para isto foram utilizados cadinhos de 250 ml com tampa, os mesmos foram calcinados (750 ° C). Dez gramas de material foram inseridos inicialmente e temperatura foi ajustada de acordo com o tratamento para o cálculo do RG:

RG (%) =
$$(\frac{\text{mf}}{\text{mi}})x100$$
 (Eq. 04)

Onde: mi = massa seca inicial; mf = massa final; TC = Teor de cinzas.

2.2.6 Análise isotermogravimétrica

A análise isotermogravimétrica foi desenvolvido com auxílio de um forno mufla e uma balança (Figura 21). Um grama de cada tratamento foi inserido em um cadinho suspendo em uma temperatura de 750 C °, suficiente para iniciar a autocombustão do material. De acordo com Reddy et al, (2022), esse valor (750 °C) é considerado como a temperatura mínima para estudos de caldeira de biomassa (REDDY et al., 2022). Foram tomados dados de massa num intervalo de cinco em cinco minutos até um período total de uma hora.

Figura 21- Esquema da análise isotermogravimétrica. Materiais: suporte universal (a); pêndulo (b); rolamento (c); balança de 0,01g (d); contra-peso (e); forno mufla (f) e cadinho suspenso (g).



Fonte: Próprio autor & GOOGLE IMAGENS (2022)

2.2.7 Análise termogravimétrica aplicada (TGA)

A análise termogravimétrica aplicada foi feita em um TGA (figura 22), Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA. Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar sintético e de ar nitrogênio, com massa de 5 a 8 mg, fluxo de 20 mL.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 30 a 800 °C e razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Figura 22- TGA, Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA.



Fonte: GUNDIM (2021).

2.3 Análise estatística

Os efeitos das variáveis analisadas foram submetidos à análise de variância a 5% de significância. Nos atributos em que a hipótese nula foi rejeitada, as médias foram comparadas também a 5% de significância pelo teste de Tukey. Uma matriz de correlação foi submetida a uma análise de variância a 5% de significância. O software R foi utilizado para as análises estatísticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O poder calorífico superior, o carbono fixo e o teor de cinzas aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise (Tabela 06).

Temperatura	TMAX (0/)	TCE(0/)	TC (0/)	DC (0/)		Ata 10 (9/)	
(° C)	I WI V (%)	ICF (%)	IC (%)	KG (%)	PCS (J/g)	$\Delta tg 10 \min(\%)$	
100	80,51	17,29	2,21	100,00	19026 (± 65)	90	
	$(\pm 0,37)$	$(\pm 0,39)$	$(\pm 0,\!08)$	(± 0,01)			
200	79,87	17,68	2,45	85,05	19250 (±48)	77	
	$(\pm 0,26)$	$(\pm 0, 30)$	$(\pm 0,\!05)$	(± 0,52)			
300	44,60	50,98	4,42	46,63	24989 (±120)	56	
	$(\pm 0,47)$	(± 0,58)	$(\pm 0, 50)$	(± 1,60)			
400	29,94	63,82	6,24	29,94	26269 (± 111)	43	
	(± 1,21)	(± 1,35)	$(\pm 0,\!45)$	(± 0,13)			
500	21,01	70,99	8,00	24,09	27530 (± 117)	35	
	$(\pm 0,66)$	(± 0,88)	$(\pm 0,22)$	(± 0,31)			
600	11,63	79,18	9,19	21,64	28432 (± 205)	27	
	$(\pm 0,65)$	$(\pm 0,92)$	$(\pm 0,37)$	$(\pm 0,24)$			

Tabela 6- Influência da pirólise na análise imediata (na base seca), no rendimento gravimétrico, poder calorífico superior (PCS) e na variação termogravimétrica com 10 minutos de ensaio (Δ tg 10 min).

O RG reduziu, aproximadamente, 78% da massa residual entre a biomassa (100 °C) e 600 °C. A temperatura média utilizada na produção industrial de carvão vegetal é de 400 °C, nessa temperatura o rendimento médio da fração sólida foi de 29,94%. De acordo com Araújo et al. (2018), o teor de materiais voláteis diminuiu juntamente com o rendimento gravimétrico.

Da biomassa seca até 600 °C, houve TMV redução de 85,6% dos valores. Resultado inverso foi constatado para o teor de carbono fixo, em que o aumento da temperatura de pirólise da biomassa ocasionou ampliação de 78,2% nos valores. O poder calorífico superior foi afetado pela temperatura final de carbonização, apresentando aumento de 33,1% em relação a biomassa in natura. O ponto ótimo de maximização de poder calorífico superior e rendimento gravimétrico (Figura 23) ocorre entre as faixas de temperatura de 200 °C a 300 °C,. Roz et al (2015) encontrou o ponto ótimo entre 300 e 350 °C ao correlacionar com carbono fixo. Ou seja, em uma temperatura inferior o qual é praticada a carbonização, que é feita em média aos 450 °C (ARAÚJO et al., 2018).



Figura 23- Ponto de otimização do PCS e RG.

Commeh et al. (2019) trabalhou com um carvão de 75,78% de TCF, 12,15% de TMV, 5,30% de TC para estudos sobre gaseificação do produto. Pelos resultados mostrados, infere-se que o produto foi pirolisado a 600 °C, pois no trabalho não cita a temperatura pirólise.

Na figura 24 é apresentado a degradação térmica das diferentes biomassas tratadas. Araujo et al., (2018) observa que quanto maior é a temperatura de pirólise, maior é a resistência térmica do material, no estudo o mesmo foi verificado. Garcia et al (2012) afirma que quanto maior o teor de carbono fixo, maior é o tempo de residência do combustível. Como a temperatura de residência e carbono fixo são diretamente proporcionais é observado a interação massa versus tempo (Roz et al.; 2015).

Analisando um tempo específico do gráfico, com melhor equidistância dos pontos, temos o momento de variação termogravimétrica com 10 minutos (Tabela 01). Onde a perda de massa foi de 90% para o tratamento in natura (100°C), de 77 % para a torrefação a 200 °C, de 66% para a carbonização a 300 °C, de 43% para a carbonização a 400 °C, de 35% para a carbonização a 500 °C e de 27% para a carbonização a 600 °C. Evidenciando a resistência a degradação térmica conforme se aumentou a temperatura da pirólise.



Figura 24- Análise isotermogravimétrica de diferentes biomassas pirolisadas em um ambiente à 750 $^{\circ}$ C.

A maior taxa de degradação de massa foi observada aos 5 minutos (tabela 7). A taxa de degradação caiu 81% considerando o material in natura até a carbonização de 600 °C. Já a taxa degradação média caiu 57% com o aumento da temperatura de pirólise. Observou-se ausência na taxa de degradação em diferentes momentos para cada material, considerando-se o teor de cinzas de cada amostra. Para a biomassa in natura foi em 30 minutos e na biomassa torrefada a 200 °C foi em 45 minutos. Já para as biomassas carbonizadas 300 °C, 400 °C e 500 °C a ausência foi alcançada em 50 minutos. Em 600 °C não foi observado o final da degradação em 60 minutos, mostrando a maior estabilidade térmica do material pirolisado à 600 °C.

O tempo estimado de combustão ficou próximo aos valores de ausência de taxa de degradação. Não sendo observado somente para o tratamento a 600 °C, onde seriam necessários mais 5 minutos para observar este fenômeno. Os resultados elucidam a importância da temperatura de pirólise e teor de carbono fixo na influência do tempo de residência do biocombustível.

Tompo (min)	Biomassas						
	in natura	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	
5	-17,00	-14,20	-09,60	-06,80	-05,00	-03,20	
10	-01,00	-01,20	-01,60	-01,80	-02,00	-02,20	
15	-01,00	-01,00	-01,80	-02,40	-01,60	-02,20	
20	-00,20	-00,60	-01,20	-00,40	-01,80	-00,80	
25	-00,20	-00,60	-01,00	-02,20	-01,60	-02,00	
30	-00,20	-00,40	-02,00	00,00	-01,20	-01,20	
35	00,00	-00,60	-00,80	-01,60	-01,00	-00,80	
40	00,00	-00,60	-00,40	-01,60	-01,80	-01,60	
45	00,00	-00,20	-00,20	-01,00	-00,60	-01,00	
50	00,00	00,00	-00,20	-00,60	<u>-01,40</u>	-01,20	
55	00,00	-00,20	00,00	00,00	00,00	-00,40	
60	00,00	00,00	-00,40	-00,40	00,00	-00,20	
Média (%.min ⁻¹)	-03,27	-02,16	-01,88	-01,84	-01,80	-01,40	
Tempo est. comb. (min)	29,94	45,26	50,84	50,96	51,11	64,86	

Tabela 7- Taxa de degradação (%.min⁻¹) de massa nos pontos mensurados.

Na análise termogravimétrica foram observadas alterações no perfil de degradação térmica de acordo com a temperatura de pirólise (Figuras 3 e 4). Com o aumento da temperatura de pirólise houve mais resistência a degradação térmica nos materiais, validando os resultados obtidos pela mufla.

Na biomassa *in natura*, em atmosfera de nitrogênio, a primeira etapa de degradação térmica representa a perda de umidade (4,4 % da massa inicial) e ocorre do início da análise até aproximadamente 100 °C. Em seguida, a massa se mantém praticamente constante até os 221 °C, onde se inicia a decomposição térmica dos constituintes químicos da biomassa lignocelulósica. Entre 221 °C e 633 °C verificam-se dois picos na derivada da curva termogravimétrica (DTG), onde a perda de massa ocorre de forma mais acelerada. O primeiro pico foi observado entre 221 °C e 353 °C, que corresponde à decomposição das hemiceluloses, aproximadamente 25%. Já, a degradação de celulose ocorreu entre 353 e 443 °C, e representa 41% da composição.

Com o aumento da temperatura de torrefação e carbonização da biomassa, o pico de degradação dos materiais foi deslocado para a direita, sendo de 402 °C, para a biomassa *in natura*, até 696 °C na biomassa carbonizada a 600 °C (Figura 25).

A partir da pirólise a 300 °C há uma mudança na curva de degradação. Onde os dois primeiros picos de degradação de hemicelulose e celulose não mais visíveis. A lignina possui mais resistência a degradação térmica e passa a ser visível nos picos posteriores. Sendo, que

representa parte da lignina restante após a carbonização, não oferecendo o valor representativo na biomassa *in natura*. Na figura 26, observa-se um maior teor de cinzas com aumento da temperatura na torrefação e carbonização do material, o que o condiz com a literatura.

Figura 25- Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) em nitrogênio da madeira de Tectona grandis em diferentes temperaturas de pirólises.



Figura 26- Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) em ar sintético da madeira de Tectona grandis em diferentes temperaturas de pirólises.



A tabela 03, traz as correlações entre as variáveis. Conforme a temperatura de pirólise aumenta há uma redução no teor de voláteis, no rendimento gravimétrico e na taxa de degradação da biomassa. Há uma relação direta e positiva para temperatura de pirólise, teor de carbono fixo, teor de cinzas e poder calorifico superior. Teor de voláteis possui relação inversamente proporcional com o teor de carbono fixo, teor de cinzas e poder calorífico (PADILHA et al., 2020). O teor de carbono fixo possui relação direta com o teor de cinzas e poder calorífico (YIN, 2011). Porém, o teor de carbono fixo apresenta relação inversamente proporcional com o rendimento gravimétrico e taxa de degradação.

O teor de cinzas possui relação negativa com o poder calorífico superior (YIN, 2011). E relação inversamente proporcional com o rendimento gravimétrico e taxa de degradação térmica. O poder calorífico possui relação inversa com o rendimento gravimétrico e com a taxa de degradação (PADILHA et al., 2020). Rendimento gravimétrico e taxa de degradação possuem relação positiva e diretamente proporcional.

	Temperatura	TMV	TCF	ТС	PCS	RG	$\Delta tg \ 10 \ min$
	(° C)	(%)	(%)	(%)	(MJ/Kg)	(%)	(%)
Temperatura (°C)	1,00						
TMV (%)	-0,97	1s,00					
TCF (%)	0,96	-1,00	1,00				
TC (%)	0,99	-0,98	0,97	1,00			
PCS (MJ/Kg)	0,95	-1,00	1,00	0,95	1,00		
RG (%)	-0,94	0,98	-0,98	-0,93	-0,99	1,00	
∆tg 10 min (%)	-0,98	0,99	-0,99	-0,97	-0,98	0,99	1,00

Tabela 8- Matriz de correlação das variáveis estudadas.

4. CONCLUSÃO

A pirólise pode ser alternativa para melhorar as características energéticas da biomassa de *T. grandis*. O tempo de residência aumentou com tratamentos com maiores valores de temperatura e concomitantemente com o teor de carbono fixo. Essa foi a primeira metodologia isotermogravimétrica em forno mufla, considerando uma temperatura similar a uma fornalha (750 °C). Esse tipo de análise não é possível em um TGA. Até 200 °C, durante a torrefação , não há ganho interessante no tempo de residência do biocombustível.

5. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D5865-19: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ARAÚJO, A. C. C.; COSTA, L. J.; DE CARVALHO BRAGA, P. P.; NETO, R. M. G.; ROCHA, M. F. V.; TRUGILHO, P. F. Propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal de Cenostigma macrophyllum: subsídios ao uso sustentável. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 38, 1-9, 2018.

ASDAQ, S. M. B.; NAYEEM, N.; ALAM, M. T.; ALAQEL, S. I.; IMRAN, M.; HASSAN, E. W. E.; RABBANI, S. I. Tectona grandis Lf: A comprehensive review on its patents, chemical constituents, and biological activities. Saudi Journal of Biological Sciences, 2021.

COMMEH, M. K.; KEMAUSUOR, F.; BADGER, E. N.; OSEI, I. Experimental study of ferrocement downdraft gasifier engine system using different biomass feedstocks in Ghana. Sustainable Energy Technologies and Assessments, v. 31, 124-131, 2019.

DA SILVA, D. A.; DE CHRISTO, E. R.; BELHING, A.; MAYER, S. L. S.; PELANDA, K. A.; SIMETTI, R. Potencial e qualidade da madeira de desbaste de teca para produção de biocombustível. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 35, n. 83, 299-305, 2015.

DIAS, D.; FREITAS, K. K.; FREITAS, D. Características estruturais de folhas em diferentes estádios fenológicos de Tectona grandis Lf. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, v. 13, n. 23, 10 p., 2016.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology., v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GOOGLE IMAGENS. Disponível em: https://images.google.com.br/imghp?source=mog&gl=br&gws_rd=ssl. Acessado em 12 jan. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Explore energy data by category, indicator, country or region. Disponível em: https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables?country=WORLD&energy=Balances&year=2019>. Acessado em 23 jan. 2022.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Disponível em: < http://www.ipt.br/informacoes_madeiras/78.htm>. Acessado em 29 jan. 2022.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. 2. ed. Giz Editorial, 2014. v. 1. 192p.

IKA. Vídeo Manual de Operação IKA C-200. Disponível em < https://www.youtube.com/watch?v=7Stj9fCSjvg>. Acessado em 29 jan. 2022.

JUNG. Perguntas frequentes sobre o forno mufla JUNG. Disponível em: < https://www.jung.com.br/laboratorial/noticias/perguntas-frequentes-sobre-o-forno-mufla-jung/>. Acessado em 29 jan. 2022.

MACKAY, D. J. C. Sustainable energy - Without hot air. UIT: Cambridge, UK, 308 p., e ed., 2009.

NIETO, P. J. G.; GARCÍA–GONZALO, E.; PAREDES–SÁNCHEZ, B. M.; & PAREDES– SÁNCHEZ, J. P. Forecast of the higher heating value based on proximate analysis by using support vector machines and multilayer perceptron in bioenergy resources. Fuel, 122824, 2021

NIMMANTERDWONG, P.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Prediction of lignocellulosic biomass structural components from ultimate/proximate analysis. Energy, v. 222, 119945, 2021.

PADILHA, E. R. D.; SANTOS, L. R. O.; SILVA, D. A.; BARROS, J. L. ; BELINI, G. B.; YAMAJI, F. M.; SOUZA, T. M.; CAMPOS, C. I. . Eucalyptus bark charcoal: the influence of carbonization temperature in thermal behavior. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 22, p. 1, 2020.

PRAŠNIKAR, A.; DASIREDDY, V. D.; LIKOZAR, B. Scalable Combustion Synthesis of Copper-based Perovskite Catalysts for CO2 Reduction to Methanol: Reaction Structure-Activity Relationships, Kinetics, and Stability. Chemical Engineering Science, v. 250, n. 15, 117423, 2022.

QUENEAU, Y. & HAN, B. Biomass: Renewable carbon resource for chemical and energy industry. The Innovation, v. 3, n. 1, 100184, 2021.

REDDY, M. P.; SINGH, A. S.; REDDY, V. M.; ELWARDANY, A.; REDDY, H. Computational analysis of influence of particle size, oxygen concertation, and furnace temperature on the ignition characteristics of pulverized high ash and high moisture coal particle. Alexandria Engineering Journal, v. 61, n. 8, 2021.

ROSILLO-CALLE, FRANK.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Campinas: UNICAMP, 1 ed., 447 p., 2005.

RÓZ, A. L. D., RICARDO, J. F., NAKASHIMA, G. T., SANTOS, L. R., & YAMAJI, F. M. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 19, 810-814, 2015.

SILVA, D. A.; JASKIU, E.; RIBEIRO, R. M.; MARCHIORI, F.; MAYER, S. L. S; BRANDELICK, C. C. M. Participação da energia de base florestal na matriz energética brasileira. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 12., 2010, Lavras. Madeira para todos: os desafios: anais. Lavras: UFLA, 2010. CD-ROM.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel, v. 90, n. 3, p. 1128 - 1132, 2011.

CAPÍTULO 04

COMPORTAMENTO DA UMIDADE NA COMBUSTÃO EM BIOMASSA DE TECTONA GRANDIS

Resumo

Um dos destinos para a biomassa desbastada pode ser dar para o setor de energia. Entretanto, o resíduo lignocelulósico pode sofrer alteração energética dado aos intemperes climáticos. A chuva eleva a umidade do material e contribui negativamente com o poder calorífico do material. O objetivo deste capítulo foi descrever o efeito da umidade nas propriedades energéticas da biomassa de T. grandis. A madeira foi seca, triturada e moída. Foi analisada a modificação química em função do tempo na combustão da amostra seca. Para isso utilizou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para reações de combustão em intervalos de 30 s até a ausência da chama. Foram criados sete tratamentos atrelados a diferentes umidades. Para isso o material foi ajustado a 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% de umidade. Foram testados o teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo, teor de cinzas, o poder calorífico, o tempo de ignição, tempo de chama, altura da chama, o comportamento isotermogravimetrico em função do tempo de residência. Os resultados mostraram que conforme a biomassa vai sendo consumida há processo de aromatização química das moléculas e o surgimento de ligações triplas de carbono. O que tende a aumentar o poder calorífico do carvão residual durante o processo de combustão. A umidade tem um impacto negativo nos parâmetros energéticos, como já era esperado. Considerando que a chama é responsável por liberar as maiores quantidades de energia térmica (850 °C), de 20% a 40% de umidade a duração desse fenômeno não é tão afetado.

Palavras-chave: Biocombustíveis, análise imediata, duração de chama.

BEHAVIOR OF MOISTURE IN COMBUSTION IN BIOMASS OF TECTONA GRANDIS

Abstract

One of the destinations for the thinned biomass can be given to the energy sector. However, the lignocellulosic residue may suffer energetic alterations due to climatic weathering. Rain causes an increase in material moisture and contributes negatively to the material's high heating value. The objective of this chapter was to describe the effect of moisture on the energetic properties of T. grandis biomass. The wood was dried, crushed and grounded. The chemical modification was analyzed as a function of time in the combustion of the dry sample. For this, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used for combustion reactions at intervals of 30 s until the absence of flame. Seven treatments linked to different moistures were created. For this, the material was adjusted to 0, 10, 20, 30, 40, 50 and 60% moisture. The volatile matter, fixed carbon, ash content, high heating value, ignition time, flame duration, flame height, isothermogravimetric behavior as a function of residence time were tested. The results showed that as the biomass is being consumed there is a process of chemical aromatization of the molecules and the appearance of triple carbon bonds. This tends to increase the high heating value of residual coal during the combustion process. The has a negative impact on energy parameters, as expected. Considering that the flame is responsible for releasing the highest amounts of thermal energy (850 °C), of 20 at 40% the moisture the duration of this phenomenon is not so affected.

Keywords: Biofuels, proximatte analisys, flame duration, fuel ratio.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta alta quantidade de radiação solar, quinta maior área territorial do planeta, elevada produção agrícola e florestal. Essas características tornam o país propício para a produção de bioenergia a partir da biomassa lignocelulósica. Colocando o Brasil no mais alto ranking mundial da sustentabilidade quando se trata da ODS 12 (Objetivo de Desenvolvimento Sustentável), devido principalmente à produção de energia baseada na combustão de resíduos agroindustriais e florestais (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO 2022, IBA, 2021). Durante a queima da biomassa não há alteração no balanceamento global de carbono na atmosfera, pois forma-se um CO₂ neutro, aquilo que é queimado será compensado por um novo cultivo da mesma biomassa utilizada (SAIDUR et al., 2011).

Tratando-se de um biocombustível alguns paramentos devem ter atenção. Na análise imediata a biomassa é dividida em três componentes na base seca: teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas. O teor de materiais voláteis, fornecem gases de baixa massa molar que vão dar ignição do combustível e irão formar a chama. O teor de carbono fixo é responsável por elevar a vida útil dentro da fornalha. E o teor cinzas é resíduo do processo que rouba eficiência energética durante o processo de combustão (ONOKWAI et al., 2022). Normalmente os resíduos lignocelulósicos, apresentam teor de materiais voláteis entre 62 e 82%, o teor de carbono fixo entre 2,3 e 68,1 % e o teor de cinzas de 0,3 a 22,9% (GARCIA et al., 2012).

A umidade deve se a menor possível para garantir uma maior liberação de energia durante a combustão (KUZNETSOV et al., 2021; GARCIA et al., 2012). Uma densidade maior é desejada para fornecer mais carbono e combustível para a reação de queima. Porém uma das características da biomassa é justamente sua alta quantidade de água e baixa densidade que diminui o seu poder calorífico frente aos combustíveis fósseis (TANG et al. 2016). Em termos de umidade para uma melhor eficiência térmica em trocadores de calor, os resíduos agroindústrias devem ter um limite máximo de 50% de umidade na base úmida (NOGUEIRA et al., 2000).

A secagem dos biocombustíveis lignocelulósicos pode diminuir os custos relacionadas ao transporte, manuseio e ao procedimento de eficiência, melhorando a conversão de biomassa em energia (EL-MESERY & EL-KHAWAGA, 2022). Foi demonstrado que para biomassa de Pinus, após 120 dias ao ar livre, o teor mínimo de umidade caiu de 60% para 29%, ou seja, a energia líquida aumentou até 50% (JACKSON et al., 2019; FOELKEL 2017).

Os fretes de biomassa lignocelulósica são pagos por volume transportado por quilômetro. O transporte e a venda são dão com faixas de umidade que oscilam de 30 a 50% em base úmida, ou seja, acima do PSF (ponto de saturação das fibras). Lembrando que a inserção ou remoção de água na biomassa lignocelulósica não apresenta variação volumétrica acima do PSF (GOLTZ, 2019).

O objetivo deste capítulo foi mostrar a influência da umidade nos parâmetros energéticos da biomassa de *Tectona grandis*.

2. MATERIAS E METODOS

2.1 Local de estudo, coleta, acondicionamento e tratamento do material

O trabalho foi realizado no laboratório de Bioenergia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus Sorocaba.

Os materiais (Figura 27) utilizados no estudo foram resíduos de serragem de *Tectona grandis*, coletados em uma serraria (Goiânia- GO). Os resíduos coletados foram secos em uma estufa com circulação de ar (103 °C). Em seguida, foram triturados utilizando-se um moinho tipo Willey (modelo MA340). E por fim os materias foram separados granulometricamte numa peneira de 18 Mesh (ISO 18122, 2015; ISO 18123, 2015) afim de atender as análises posteriores, ondem foram considerados a porção retida para as seguintes análises.

Figura 27- Plantio de Teca, detalhe para a sua morfologia (a). Colheita de Teca, cerne e alburno bem separados visualmente (b).Fotomacrografia de imagem transversal (c) e de 10x (d).



Fonte: IPT (2022).

2.2 Descrição da combustão a partir do FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

Uma grama de biomassa seca foi levada no forno mufla (750 C) com a porta aberta para sete tempos diferentes. Ou seja, houveram sete tratamentos cronológicos dentro do forno mufla (0; 30; 60; 90; 120;150 segundos). Quando houve combustão, a chama foi apagada com o auxílio de uma tampa cerâmica. O material residual carbonizado foi analisado em um FTIR, modelo Cary 630 FTIR e marca Agilent (Figura 28). Como resultado será possível estabelecer uma ordem cronológica nos constituintes químicos que desaparecem se formam durante a combustão.



Figura 28- FTIR utilizado para estabelecer a cronologia química da combustão.

Fonte: BELINI (2022)

2.3 Análises do comportamento térmico

A biomassa teve sua umidade ajustada para umidades diferentes (0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%). Foram totalizados sete tratamentos em delineamento inteiramente ao acaso, com três repetições.

2.3.1 Teor de matérias voláteis

Um grama, com granulometria superior a 18 mesh, foi colocado em cadinho calcinado e com tampa (30 ml). O conjunto foi levado a uma mufla (figura 29) com 900 °C por sete minutos (ISO 18123, 2015). Após o material esfriar em dessecador foi possível calcular o teor de materiais voláteis de acordo com equação abaixo:

TMV(%) =
$$\left[\frac{(mi-mf)}{mi}\right]x100$$
 (Eq. 01)

Onde: mi = massa seca inicial; mf = massa final após 7 minutos; TMV = Teor de materiais voláteis.

2.3.2 Teor de cinzas

Para o cálculo de teor de cinzas (Eq. 02), um grama de cada amostra (granulometria maior que 18 mesh) foi colocado em cadinho calcinado (30 ml). O conjunto foi levado a uma mufla. O aquecimento (20°C.min⁻¹) foi da temperatura ambiente até 250 °C, após atingir essa temperatura permaneceu por mais uma hora. Após o tempo decorrido, a temperatura da mufla foi elevada para 550 °C. Ao alcançar esta nova temperatura, o conjunto permaneceu por mais duas horas no forno. Assim que atingir massa constante o ensaio foi finalizado (ISO 18122, 2015).

$$TC(\%) = (\frac{mf}{mi})x100$$
 (Eq. 02)

Onde: mi = massa seca inicial; mf = massa final; TC = Teor de cinzas.

2.3.3 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi calculado por 100% do material menos a somatória do teor de materiais voláteis e as cinzas:

$$TCF(\%) = 100 - (TMV + TC)$$
 (Eq. 03)

Onde: TCF = Teor de Carbono Fixo.

Figura 29- Forno mufla e cadinho de cerâmica utilizados na análise imediata, ou valores de TMV, TC e TCF.



Fonte: JUNG (2022).

2.3.4 Poder calorífico útil (PCU)

Os ensaios de poder calorífico superior (PCS) foram realizados com biomassas secas e com granulometria superior a 18 mesh. O valor do PCS das biomassas foi estimado pela bomba calorimétrica (IKA C 200). O aparelho (figura 30) utiliza 2 L de água por análise. A temperatura da água foi ajustada numa faixa de 18 a 23° C. A biomassa foi pressurizada a 30 bar de oxigênio em um vaso do calorímetro. Essas condições foram adaptadas da norma ASTM D5865 (2019). A partir do PCS foi calculado o poder calorífico inferior (PCI) afim de se determinar o poder calorífico útil (PCU). Considerou-se o teor de hidrogênio como de 6% para todos os tratamentos e a umidade (U) de acordo com cada tratamento.

PCI= PCS -
$$600 ((9x6)/100)$$
 (Eq. 04)
PCU=PCI x ((100- U) /100) - $6U$ (Eq. 05)



Figura 30- Bomba calorimétrica utilizada nos ensaios.

Fonte: IKA (2016).

2.3.5 Análise isotermogravimétrica

A análise isotermogravimétrica foi desenvolvido com auxílio de um forno mufla. Um grama de cada tratamento foi inserido em um cadinho (30 ml). A temperatura de 750 C ° foi suficiente para iniciar a autocombustão do material. A porta permaneceu aberta de modo que a pressão atmosférica fosse ambiente e permitisse a entrada de oxigênio. Foram tomados dados de massa em um intervalo de 30 em 30 segundos até a ausência da chama. A metodologia foi adaptada de Fallavena et al. (2013).

2.3.6 Tempo de ignição, duração da chama e altura da chama.

O tempo de ignição (TI) e a duração da chama (DC) foram adaptados de Silva et al. (2019) e Kovalsyki et al. (2016). Para a análise temporal (TI e DC), um grama de biomassa foi colocado em um cadinho de 25 ml posicionado no centro do forno mufla, com a porta aberta e na temperatura de 750 ° C (Figura 31-a). O cronômetro foi acionado no instante em que a amostra foi colocada na mufla. O TI (s) foi determinado no intervalo entre o posicionamento no forno até o momento do surgimento da chama. O tempo entre o aparecimento e a ausência da chama foi denominado DC (s). Dez repetições foram realizadas para cada amostra.

A altura da chama (figura 31-b) foi determinada com a ajuda de uma régua metálica. O cadinho foi posicionado na tampa da mufla no momento de ignição do material. Foram

gravados vídeos de cinco amostras. Foram registradas as cincos maiores alturas da chama em cada vídeo, totalizando 25 repetições por tratamento.



Figura 31- Ensaio do tempo de ignição, duração de chama (a) e altura de chama (b).

Fonte: Autoria própria (2022)

2.4 Análise estatística

Os efeitos das variáveis analisadas foram submetidos à análise de variância a 5% de significância. Nos atributos em que a hipótese nula foi rejeitada, as médias foram comparadas também a 5% de significância pelo teste de Tukey. Uma matriz de correlação foi submetida a uma análise de variância a 5% de significância. O software R foi utilizado para as análises estatísticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A biomassa in natura de Teca apresenta grande quantidade de moléculas com baixo peso molecular, identificadas no FTIR, que são degradados durante a combustão (Figura 32).

Figura 32- Comparações entre os espectros FTIR durante a análise temporal da combustão da biomassa analisada, até ausência da chama.



Fonte: Autoria própria (2023).

De acordo com Gholizadeh & Hosseini (2022) na resina do parênquima da Teca há grande variedade de compostos alifáticos. O espectro do FTIR identificou os alcanos (2974 e 1448), ácidos carboxílicos (1448) e alquinos de ligação fraca (1228) (FENGEL e WEGENER, 1989). Em 1742 e 1036, representam a presença de compostos aromáticos. Onde há a presença de taninos flobafenos condensados, de taninos hidrolisáveis, estilbenos, lignanas e flavonóides e seus derivados (FENGEL e WEGENER, 1989). A hipótese é que essas moléculas constituem os materiais voláteis que fornecem combustível para a alimentação da chama do fogo.

Em um próximo estágio há a presença de moléculas aromáticas (1040), que persiste no estágio seguinte em que a biomassa já está em combustão e no seu decorrer (1034, 1616, 1593, 1427, 1420, 1416, 878, 874 e 875), onde sua concentração vai se elevando. No final do processo é formado um biochar com elevado poder calorífico, característica similar ao do carvão vegetal onde a quebra das ligações aromáticas pela combustão libera alta quantidade de energia (OTIENO et al., 2022). Há também a presença de alquinos (2106, 2100 e 2111), que representam ligação triplas entre os carbonos e que aumenta sua concentração no decorrer da reação. Infere-se que tais ligações quando quebradas liberam grande quantidade de energia exotérmica e podem ajudar a aumentar o poder calorífico do biochar formado.

A umidade resultou em queda dos principais parâmetros energéticos da <u>T. grandis</u> (TMV, TCF, PCU). Tarquato et al. (2017) mostra o mesmo comportamento ao analisar dez diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas na análise imediata na base completa.

Porém, ao analisar vários conjuntos de dados para estimar o poder calorifico em função da análise imediata em biomassas lignocelulósicas, observou-se que a maioria dos modelos desprezou a umidade como um parâmetro, ou seja analisaram na base seca os biocombustíveis (AHMARUZZAMAN, 2008; AYŞEÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; YANG et al., 2017; CORDERO et al., 2001; DEMIRBAS 1997; KATHIRAVALE et al., 2003; PHICHAI et al., 2013; SHENG; AZEVEDO, 2005; YIN, 2011). No modelo de poder calorifico proposto por Akkaya (2022) a umidade representa um parâmetro negativo na formula, onde considera os outros parâmetros da análise imediata.

Umidade (%)	TCF (%)	PCU (kcal/kg)	Referência:
00	14,05	4182,38	b.s
10	12,65	3704,14	b.c
20	11,24	3225,90	b.c
30	9,84	2747,66	b.c
40	8,43	2269,43	b.c
50	7,03	1791,19	b.c
60	5,62	1312,95	b.c

Tabela 9- Resultados da análise imediata na base seca (b.s) e na base completa (b.c). Teor de carbono fixo (CF) e poder calorífico útil (PCU).

Na combustão, parte da energia é gasta para evaporar da água do combustível, reduzindo o calor que é aproveitado pelo processo térmico (DEMIRBAS, 2004, DEMIRBAS, 2005; FURTADO et al., 2012; HANSTED et al., 2016). A água toma espaço do teor de matérias voláteis e do carbono fixo do biocombustível como foi visto.

O aumento da umidade pode provocar a fermentação via microrganismos e pode alterar a composição química da biomassa (GARCÍA et al., 2012; NOGUEIRA et. al., 2000; PERMCHART; KOUPRIANOV, 2004). A processo degradativo pode alterar as concentrações de teor de materiais voláteis, pois são constituídos principalmente macromoléculas de açucares que forma a celulose e as hemiceluloses (MACHADO et al., 2014). A hidrólise das cadeias favorecida pela umidade do material pode favorecer a assimilação por microorganismos. Nakashima et al. (2017) mostrou que para palha de cana de açúcar seca estocada em um período de dois anos não foi suficiente para alterar o poder calorifico.

Na análise isotermogravimétrica observou-se que até os 30 primeiros segundos foram suficientes para remover a maior parte da umidade dos tratamentos de <u>*T. grandis*</u> (Figura 33). Até 30% foi removido um pouco do teor de materiais voláteis das biomassas, 13,56% de materiais voláteis no tratamento seco e 3,65% de voláteis no tratamento de 30%. Para 60% ainda havia parte da umidade no material (5,49%)

A fração coque do material, ou seja, a soma do teor de carbono fixo e cinzas (MACHADO et al.,2014), foi atingida aproximadamente nos 150 primeiros segundos para o material seco. Já para 60% de umidade, o mesmo estágio foi atingido no tempo entre 90 e 120 segundos. Em 60 segundos não houve diferença gravimétrica entre os tratamentos, com média geral de 38,65%. No último tempo mensurado, 180 segundos, não houve diferença para 20, 30 e 40% no valor do gravimétrico do coque. Ne mesmo momento, também não houve diferença

estatística entre 0 à 20% e para 50 e 60%. Porém, deve se levar em conta que o carbono fixo é maior quando a umidade do material é menor.

100,00 90,00 80,00 70,00 0 (%) 60,00 - 10 (%) Massa (%) 50,00 - 20 (%) - 30 (%) 40,00 - 40 (%) 30,00 - 50 (%) -60 (%) 20,00 10,00 0,00 0 30 60 90 120 150 180 Tempo (s)

Figura 33- Análise isotermogravimétrica (750 °C) em função das diferentes umidades do material.

Fonte: Autoria própria (2023).

A biomassa seca e a 10% de umidade não mostraram diferença estatística, com média de TI de 45,26 segundos (Figura 34). Para 10 e 20% não houve diferença e apresentando uma média de 50,57 segundos. 20 e 30% apresentaram em média um TI de 55,50 segundos, sendo equivalentes estatisticamente. 40 e 50% apresentaram em média um TI de 66,48 segundos, não apresentando diferença. E por fim, 50 e 60% não apresentaram diferença estatística, com um TI em média de 70,16 segundos. Arruda et al., (2011) e Brand et al., (2013) observaram que a umidade diminuiu a taxa de aquecimento da lenha, aumentando o tempo de ignição e o tempo de carbonização, devido principalmente ao excesso de vapor de água liberado pela biomassa lignocelulósica. A temperatura de ignição da <u>*T. grandis*</u> na mesma granulometria testada é de

231 °C (SILVA, 2023). Mostrando que a taxa de aquecimento da biomassa seca (5,10 °C/min) até a mais úmida (3,29 °C/min) houve uma desaceleração do TI em 35,49% em relação a biomassa mais úmida.

Figura 34- Influência do tempo de ignição em função das diferentes umidades do material analisado.



Fonte: Autoria própria (2023).

Vasconcelos (2019) encontrou o menor TI para Pinus sp. ao comparar com outras espécies da caatinga, porém não era a espécie com maior teor de umidade. A umidade, considerando uma variação de 3,7 à 7,94%, afetou o TI para cinco espécies de serrapilheira no ecótono cerrado-pantanal foi suficiente para atrasar o TI com aumento da umidade (MARTINS, 2017).

A DC até 10% apresentou média de 61,77 segundos, sendo estatisticamente igual ao da biomassa seca (Figura 35). Entre 20 a 40% não houve diferença estatística, com média de 68,09 segundos de DC. Não houve diferença estatística entre 50 e 60% de umidade, com média de 50,82 segundos. Assim, da biomassa seca para a mais úmida houve uma redução 16% no tempo de DC. A umidade entre 20 a 40% ajudou a prolongar a DC, Pinto e Junior (2006) justificam que na faixa 280°C a 500°C da combustão, ocorre grande liberação de gases ricos em CO2 e vapor d'água suficientes para manter a chama. Ou seja, a umidade ter um papel de prolongamento do fogo.

Vasconcelos (2019) encontrou maior DC para Pinus sp. ao comparar com outras espécies da caatinga, porém não era a espécie mais seca dentre as outras. A umidade do material, considerando valores de 3,7 a 7,94% para cinco espécies de serrapilheira no ecótono cerradopantanal não apresentou uma correlação linear para DC (MARTINS, 2017). Ambos corroboram com os dados apresentados.

Um menor DC impede que temperaturas mais elevadas sejam alcançadas rapidamente, pois é no estado de fogo do combustível é que são alcançadas temperaturas elevadas. Podendo afetar a velocidade para se atingir o ponto de ebulição de um líquido quando aquecido em pressão atmosférica (LUBWAMA et al., 2021).



Figura 35- Influência da duração da chama em função das diferentes umidades do material analisado.

Fonte: Autoria própria (2023).

As alturas de chama apresentaram valores estatisticamente diferentes entre 0, 10, 20 e 60% de umidade com valores de 4,86, 3,82, 3,05 e 0,43 cm, respectivamente (Figura 36). De 30 a 50% de umidade a altura da chama apresentou os mesmos valores estatisticamente, com média 1,83 cm de altura. Houve uma redução de até 91% na altura da chama ao se comparar a biomassa seca com a mais úmida.

Isso evidência a interferência da água no volume da chama gerada e possivelmente na menor liberação de calor. Uma inferência anterior do trabalho, era que toda água seria eliminada até atingir o TI, não afetando a chama, apenas atrasaria o momento da ignição do material. Mas os dados mostram que isso não é verdadeiro.

Na literatura não são discutidos o papel da altura da chama como enfoco na energia da biomassa, apenas na ecologia de incêndios florestais. Com objetivos de detectar espécies que sirvam como cortinas de segurança ao apresentarem um menor grau de inflamabilidade (LUCAS et al., 2021; KOVALSYKI et al., 2016; MARTINS, 2017; SILVA et al., 2019; VASCONCELOS, 2019; VASCONCELOS et al., 2020; ORMENO et al., 2020; MOLINA et

Figura 36- Influência da altura da chama em função das diferentes umidades do material analisado.



Fonte: Autoria própria (2023).

Considera-se que a umidade de 20% apresentou o melhor resultado. Pois ofereceu o melhor DC, porém obteve uma altura da chama 37% menor que o melhor resultado. Mas o DC pode compensar o volume com um maior DC em relação ao material seco (14%). Afinal, no cenário industrial é improvável a aquisição de uma biomassa totalmente seca. Obtendo ainda, um TI compatível com uma umidade de 10%.

4. CONCLUSÃO

A umidade interfere negativamente no PCU e, TCF. A umidade dos tratamentos foi perdida em até 30 segundos e quanto maior a umidade do material, mais acelerada foi a perda de massa.

O TI apresentou uma correlação linear crescente com o teor de umidade. A DC não apresentou uma correlação linear com o teor de umidade. A faixa de 20 à 40% de umidade apresentou os melhores valores de DC. A altura da chama apresentou uma correlação linear decrescente com o aumento de umidade.

5. REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. Bioresource Technology. v. 99, n. 11, p. 5043-5050, 2008.

ARRUDA, T. P. M. D.; PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R.; LUCIA, R. M. D.; ACOSTA, F. C. Avaliação de duas rotinas de carbonização em fornos retangulares. Revista Árvore, 35, 949-955, 2011.

AYŞEÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. Energy Procedia. v. 107, n. 1, p. 130-136, 2017.

AKKAYA, A. V. Coal higher heating value prediction using constituents of proximate analysis: Gaussian process regression model. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 42(7), 1952-1967, 2022.

BRAND, M. A.; CUNHA; A. D.; CARVALHO; A. D.; BREHMER, D. R.; KÜSTER, L. C. Análise da qualidade da madeira e do carvão vegetal produzido a partir da espécie Miconia cinnamomifolia (De Candolle) Naudin (Jacatirão-açu) na agricultura familiar. Biguaçu, Santa Catarina. Scientia Forestalis, v. 41, n. 99, p. 401-410, 2013.

CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. Fuel. v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.

DELLA ROCCA, G.; HERNANDO, C.; MADRIGAL, J.; DANTI, R.; MOYA, J; GUIJARRO, M.; MOYA, B. Possible land management uses of common cypress to reduce wildfire initiation risk: A laboratory study. Journal of Environmental Management, v. 159, 68-77, 2015.

DEMIRBAŞ, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. Fuel, v. 76, n. 5, p. 431-434, 1997.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science., v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.

DEMIRBAS, A. Relationships between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels. Progress in Energy and Combustion Science, v. 31, p. 171-192, 2005

EL-MESERY, H. S. & EL-KHAWAGA, S. E. Drying process on biomass: Evaluation of the drying performance and energy analysis of different dryers. Case Studies in Thermal Engineering, 33, 101953, 2022.

FALLAVENA, V. L., ABREU, C. S. D., INÁCIO, T. D., PIRES, M., AZEVEDO, C., FERNANDES, I. D.; FERRET, L. S.; MARTINEZ TARAZONA, M. R. Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. Química Nova, 36, 859-864, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: New York, 612p., 1989.

FOELKEL, C. A Água e a Madeira do Pinus. Pinus Letter, 49, 38 p., 2017

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource Technology., v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GOLTZ, E. P. Biomassa: importância da umidade da biomassa na geração de energia. 2019. Disponível em < https://www.marrari.com.br/biomassa/biomassa-importancia-da-umidade-dabiomassa-na-geracao-de-energia/>. Acessado em 11 de janeiro de 2023.

GHOLIZADEH, M., & HOSSEINI, M. Investigating the effect of zeolite (A4) on the pyrolysis of tyre and poplar wood wastes. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran, 2022.

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. Fuel, v. 184, ed. 15, pag. 180-184, 2016.

LUCAS, F. M. F.; DA SILVA JUNIOR, J. G.; DE CERQUEIRA JACOBS; R., KOVALSYKI; B., BATISTA, A. C.; DE SOUZA FERREIRA, T.; TETTO, A. F. Inflamabilidade de espécies arbóreas para utilização em cortinas de segurança na interface urbano-rural. Biodiversidade, v. 20, n. 2, 2021.

KATHIRAVALE, S.; YUNUS, M. N. M.; SOPIAN, K.; SAMSUDDIN, A. H.; RAHMAN, R. A. Modeling the heating value of Municipal Solid Waste. Fuel, v. 82, n. 9, p. 1119-1125, 2003.

KOVALSYKI, B.; TAKASHINA, I. K.; TRES, T.; TETTO, A. F.; BATISTA, A. C. Inflamabilidade de espécies arbóreas para uso em cortinas de segurança na prevenção de incêndios florestais. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 36, n. 88, 387-391, 2016.

KUZNETSOV, G. V.; SYRODOY, S. V.; NIGAY, N. A.; MAKSIMOV, V. I.; GUTAREVA, N. Y. Features of the processes of heat and mass transfer when drying a large thickness layer of wood biomass. Renewable Energy, 169, 498-511, 202.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Relatório 2021. Brasília: IBÁ, 80 p., 2021.

JACKSON, B.; SCHROEDER, R.; ASHTON, S. Drying Woody Biomass. Wood energy. 2019 Disponível em < https://wood-energy.extension.org/drying-woody-biomass/>. Acessado em 11 de janeiro de 2023.

LUBWAMA, M.; YIGA, V. A.; SSEMPIJJA, I.; LUBWAMA, H. N. Thermal and mechanical characteristics of local firewood species and resulting charcoal produced by slow pyrolysis. Biomass Conversion and Biorefinery, p. 1-16, 2021.

MACHADO, G. O.; CHRISTOFORO, A. L.; BERTOLINI, M. S.; DINIZ, C. C. C.; SILVA, F. N.; SZEKUT, F. P.; MATOS, F. G. Avaliação da qualidade energética e ambiental de fogão à lenha portátil para a cidade de Irati/Pr. Journal of Biotechnology and Biodiversity, v. 5, n. 2, 182-193, 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Brasil projeções do agronegócio 2021/2022 a 2031/2032. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/producao-de-graos-deve-crescer-36-8-nos-proximos-dez-anos/PROJEE SDOAGRONEGCIO20212022a203132.pdf>. Acessado em 11 de janeiro de 2023.

NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; HANSTED, A. L. S.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Sugarcane trash for energy purposes: Storage time and particle size can improve the quality of biomass for fuel?. Industrial Crops and Products, 108, p. 641-648, 2017.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S.; TROSSERO, M. A.; FRISK, T. Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações. Brasília: AEEL, 1 ed., 144 p., 2000.

MARTINS, A. L. Possíveis destinos do carbono da serrapilheira no ecótono cerrado-pantanal, 116 f. Tese (Doutor em Física Ambiental.) – Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

MOLINA, J. R.; LORA, A.; PRADES, C.; RODRÍGUES, Y.; SILVA, F. Roadside vegetation planning and conservation: New approach to prevent and mitigate wildfires based on fire ignition potential. Forest Ecology and Management, v. 444, 163-173, 2019.

ONOKWAI, A. O., AJISEGIRI, E. S. A., OKOKPUJIE, I. P., IBIKUNLE, R. A., OKI, M., & DIRISU, J. O. Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis. Materials Today: Proceedings, 2022.

ORMENO, E.; RUFFAULT, J.; GUTIGNY, C.; MADRIGAL, J.; GUIJARRO, M.; HERNANDO, C.; BALLINI, C. Increasing cuticular wax concentrations in a drier climate promote litter flammability, Forest Ecology and Management, v. 473, n. 1, 118242, 2020.

OTIENO, A. O.; HOME, P. G.; RAUDE; J. M.; MURUNGA, S. I.; GACHANJA, A. Heating and emission characteristics from combustion of charcoal and co-combustion of charcoal with faecal char-sawdust char briquettes in a ceramic cook stove. Heliyon, 8(8), e10272, 2022.

PERMCHART, W.; KOUPRIANOV, V. I. Emission Performance and Combustion Efficiency of a Conical Fluidized-Bed Combustor Firing Various Biomass Fuels. Bioresource Technology, v. 92, n. 1., p. 83-91, 2004.

PINTO, E. M.; CALIL JÚNIOR, C. Estudo teórico e experimental sobre a degradação térmica e os gradientes térmicos da madeira de Eucalyptus de uso estrutural exposta ao fogo. Revista Minerva, v. 3, n. 2, p. 131-140, 2006.

PHICHAI K.; PRAGROBPONDEE P.; KHUMPART T.; HIRUNPRADITKOON S. Prediction heating values of lignocellulosics from biomass characteristics. Int. J. Chem. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, v.7, p. 214–217, 2013.

SAIDUR, R., ABDELAZIZ, E. A., DEMIRBAS, A., HOSSAIN, M. S., & MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. Renewable and sustainable energy reviews, 15, 5, 2262-2289, 2011.

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

SILVA, F. C. S.; DUARTE, V. B. R.; NETO, E. G.; SOUSA, I. V.; SILVA, M. V. C.; SANTOS, M. M.; PORTELLA, A. C. F.; GIONGO, M. Inflamabilidade de espécies vegetais do cerrado *stricto sensu*. Journal of Biotechnology and Biodiversity, v. 7, n. 2, 315-319, 2019.

TANG, J. P.; LAM, H. L.; AZIZ, M. K. A.; MORAD, N. A. Enhanced biomass characteristics index in palm biomass calorific value estimation. Applied Thermal Engineering, 105, 941-949, 2016.

TORQUATO, L. D.; CRNKOVIC, P. M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: Validation and application to different biomasses. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 128, 1-14, 2017.

VASCONCELOS, A. D. M. Inflamabilidade de espécies da caatinga para uso em cortinas de segurança no semiárido paraibano. 69 f. Dissertação (Mestrado em m Ciências Florestais) Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Saúde e Tecnologia Rural, Patos, Paraíba, 2019.

VASCONCELOS, A. D. M.; SOUTO, P. C.; LEITE, A. P.; GUEDES, A. F.; NUNES, V. H.; JUSTINO, S. T. P.; DE OLIVEIRA, R. J. Espécies da caatinga para uso em cortinas de segurança contra incêndios florestais. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 11, n. 4, p. 1-20, 2020.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel, v. 90, n. 3, p. 1128-1132, 2011
CONCLUSÃO GERAL

Uma análise holística foi proposta para dar um melhor entendimento aos parâmetros da análise imediata. Em especial as variáveis responsáveis pela fração efetivamente combustível (TMV e TCF) da biomassa. Foram propostos parâmetros interdisciplinares (área de incêndios florestais e estudo em carvão mineral) para dar melhor entendimento ao TMV e ao TCF.

Quanto maior o TMV menor o TI e quanto menor foi TMV menor foi a DC. Tais informações ajudam a dar uma referência quantitativa do que é citado sobre o TMV. Podem explicar a funcionalidade do TMV nas biomassas lignocelulósicas. Também evidenciou o papel da DC em estabelecer a maior liberação de calor durante a combustão, após DC acabar a temperatura cai bruscamente.

A relação do TCF em função tempo de residência foi demostrado de forma visual e quantitativa. Confirmando uma relação proporcional positiva entre as variáveis. Isso pode explicar a funcionalidade do TCF nas biomassas lignocelulósicas.

Em um ambiente de 750 °C (-100 °C), os 30 primeiros segundos foram suficientes para secar os diferentes tratamentos. Altos teores de umidade atrasaram o TI da biomassa, demostrando uma relação proporcional positiva entre os parâmetros. Ou seja, para entrar em combustão a biomassa gastou energia para eliminar a água. A duração de chama não foi impactada até 40% de umidade. Porém, a biomassa seca e a 10% de umidade apresentaram duração menor estatisticamente que 20, 30 e 40%. E a de 50 e 60% de umidade as DCs foram as menores de todas. A altura da chama diminuiu com o aumento da umidade até 20%. Depois a altura da chama permaneceu constante para umidades de 30 à 50%. Para 60% de umidade houve uma redução da altura (pior resultado). O PCU e o TCF diminuíram com o aumento da umidade.

ANEXOS

CAPITULO 02

Tabela 01: Comportamento da temperatura interna da biomassa no cadinho dentro da mufla.Arduino com termopar utilizado para estabelecer o melhor tratamento as biomassas.

Tompo (c)		Temperatu	ra:	
Tempo (s)	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C
1	52,25	46,75	43,25	25,00
2	58,50	57,00	51,00	26,25
3	64,75	66,00	58,50	28,50
4	69,25	73,75	65,75	33,25
5	74,25	81,00	72,75	39,25
6	78,50	87,50	79,50	46,25
7	82,50	93,75	85,75	54,50
8	86,75	99,50	91,50	62,50
9	90,50	105,00	98,00	70,00
10	94,00	110,50	104,25	76,25
11	98,00	116,00	110,00	82,00
12	102,00	120,50	116,25	85,75
13	105,75	125,75	122,00	89,50
14	109,00	130,75	126,75	92,25
15	113,00	135,25	131,75	95,00
16	117,50	139,75	136,25	100,00
17	121,00	144,50	140,25	104,50
18	124,50	149,00	143,75	109,00
19	128,25	153,25	147,25	113,50
20	131,25	156,50	150,75	117,25
21	134,25	160,50	153,75	121,50
22	136,75	163,75	157,00	125,50
23	139,50	166,50	159,50	130,50
24	142,25	169,25	162,50	134,75
25	144,75	172,50	165,25	139,00
26	147,00	175,50	168,50	143,50
27	149,00	178,25	171,50	148,75
28	151,75	181,00	174,00	154,00
29	153,75	183,00	177,00	159,50
30	155,50	186,00	179,75	165,00
31	157,25	188,50	182,50	171,00
32	160,00	191,00	184,75	176,75
33	161,50	193,50	188,00	183,00
34	164,00	196,00	190,75	189,75
35	165,50	198,00	193,25	196,75
36	168,25	201,00	196,25	203,50
<mark>37</mark>	169,75	203,75	199,00	<mark>ignição</mark>

		Temperatu	ra:	
Tempo (s)	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C
38	172.00	205.75	202.00	
39	174,25	208,50	205,25	
40	176,25	211,00	208,50	
41	178,00	213,50	211,25	
42	180,00	216,00	215,25	
43	182,00	218,00	219,25	
44	183,75	220,25	222,50	
45	186,25	222,25	226,25	
46	188,25	225,25	231,00	
<mark>47</mark>	190,25	227,50	<mark>ignição</mark>	
48	192,25	229,75		
49	193,75	232,25		
50	196,50	234,50		
51	198,00	236,75		
52	200,50	238,50		
53	202,25	241,25		
54	204,75	242,75		
55	207,00	245,00		
56	208,50	247,50		
57	211,00	249,50		
<mark>58</mark>	213,50	<mark>ignição</mark>		
59	215,75			
60	218,00			
61	220,75			
62	223,00			
63	226,25			
64	228,25			
65	231,50			
66	234,50			
67	237,00			
68	239,75			
69 70	243,00			
70	240,25			
71	250,00			
72	255,25			
73	250,25			
74	263 75			
75	267.00			
77	270.50			
78	274.00			
79	277.75			
80	281,00			
81	284,75			
82	288,50			
83	292,00			

Tompo (s)		Temperatura:
Tempo (S)	600 °C	
84	295,75	
85	299,25	
86	303,50	
<mark>87</mark>	<mark>ignição</mark>	

Tabela 02: Resultados da análise imediata e poder calorífico superior para dez biomassas

 lignocelulósicas diferentes.

Biomassa	TMV (%)	TC (%)	TCF (%)	PCS (J/g)
PINUS	87,19	0,25	12,56	20370
PINUS	87,61	0,21	12,18	20393
PINUS	87,53	0,27	12,20	20379
Média	87,44	0,24	12,31	20381
Desv. Pad.	0,22	0,03	0,21	12
TECA	81,40	4,46	14,14	19114
TECA	81,33	4,66	14,01	19201
TECA	81,50	4,51	13,99	19173
Média	81,41	4,54	14,05	19163
Desv. Pad.	0,09	0,11	0,08	44
EUCA	81,33	2,74	15,93	18776
EUCA	81,70	2,93	15,37	18841
EUCA	81,53	2,98	15,49	18776
Média	81,52	2,88	15,60	18798
Desv. Pad.	0,19	0,12	0,29	38
BAGAÇO	83 <i>,</i> 53	2,43	14,04	17816
BAGAÇO	84,08	2,41	13,51	18158
BAGAÇO	83,94	2,47	13,59	17991
Média	83,85	2,44	13,71	17988
Desv. Pad.	0,29	0,03	0,29	171
BAMBU	76,29	5,22	18,49	18440
BAMBU	75,71	5,04	19,25	18784
BAMBU	75,84	4,88	19,28	18581
Média	75,95	5,04	19,01	18602
Desv. Pad.	0,30	0,17	0,45	173
FARI_BABACU	76,48	5,46	18,06	17397
FARI_BABACU	77,01	5,80	17,19	17621
FARI_BABACU	77,31	5,72	16,97	17574
Média	76,93	5,66	17,41	17531
Desv. Pad.	0,42	0,18	0,58	118
FICUS	80,26	1,83	17,91	19404
FICUS	81,10	1,91	16,99	18931
FICUS	81,96	1,62	16,42	19033
Média	81,11	1,79	17,11	19123
Desv. Pad.	0,85	0,15	0,75	249

Biomassa	TMV (%)	TC (%)	TCF (%)	PCS (J/g)
СОСО	70,94	5,09	23,97	18118
СОСО	71,33	5,20	23,47	18154
СОСО	71,04	5,06	23,90	18146
Média	71,10	5,12	23,78	18139
Desv. Pad.	0,20	0,07	0,27	19
GAROPA	80,84	2,35	16,81	19323
GAROPA	80,23	2,55	17,22	19548
GAROPA	80,76	2,35	16,89	19513
Média	80,61	2,42	16,97	19461
Desv. Pad.	0,33	0,12	0,22	121
ANGELIM	80,99	0,67	18,34	19358
ANGELIM	81,47	0,66	17,87	19570
ANGELIM	81,44	0,64	17,92	19553
Média	81,30	0,65	18,05	19494
Desv. Pad.	0,27	0,01	0,26	118

Cont. tabela 02: Resultados da análise imediata e poder calorífico superior para dez biomassas lignocelulósicas diferentes.

 Tabela 03: Resultados de TI e DC para as dez biomassas analisadas.

Pinus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	34	35	35	35	36	35	30	31	34	40	34,50	2,7
DC:	135	130	119	132	134	129	135	111	135	125	128,50	8,0
B. cana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	30	47	47	44	46	36	30	35	30	35	38,00	7,3
DC:	107	81	91	106	90	104	109	90	125	115	101,80	13,5
Eucalipto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	47	46	43	32	37	35	35	36	31	36	37,80	5,6
DC:	80	63	89	88	87	90	92	88	89	89	85,50	8,5
Teca	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	37	42	36	31	35	50	48	37	38	36	39,00	5,9
DC:	81	74	92	94	96	92	82	92	92	93	88,80	7,2
F. elástica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	48	35	40	46	37	39	45	32	38	38	39,80	5,1
DC:	73	87	71	76	66	81	79	88	77	82	78,00	6,9

Bambu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	66	46	47	49	52	46	46	45	56	57	51,00	6,8
DC:	29	38	34	31	32	39	31	40	28	42	34,40	5,0
Сосо	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	59	53	65	44	54	64	59	53	66	46	56,30	7,7
DC:	38	34	30	54	47	30	43	45	38	48	40,70	8,0
Garopa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	36	35	40	35	35	46	42	38	35	37	37,90	3,7
DC:	82	93	83	92	97	108	95	92	91	93	92,60	7,2
Angelim	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	43	51	46	42	37	32	50	37	38	37	41,30	6,2
DC:	89	94	117	96	106	102	99	100	107	106	101,60	7,9
Babaçu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média:	Desv.
TI:	48	34	46	49	43	39	43	40	44	47	43,30	4,6
DC:	71	71	81	86	73	74	72	71	70	74	74,30	5,2

Cont. tabela 03: Resultados de TI e DC para as dez biomassas analisadas.

Tabela 04: Resultados médios da gradativa pirólise da <u>*T. grandis*</u>.

Teca:	Vol (%)	TI (s)	DC (s)
450	22,31 (± 00,38)	90,14 (± 07,35)	02,56 (± 01,20)
290	48,68 (± 00,53)	59,11 (± 05,15)	43,00 (± 09,77)
in natura	81,41 (± 00,09)	39,00 (± 05,90)	88,80 (± 07,20)

CAPÍTULO 03

TEMPERATURA	cad (g)	mi (g)	mf (g)	TMV (%)	cad (g)	mi (g)	mf (g)	TC (%)	TCF (%)
100	29,2944	1,0793	29,504	80,58%	21,5751	1,0191	21,5985	2,30%	17,12%
100	38,243	1,1376	38,4694	80,10%	22,2158	1,0355	22,2383	2,17%	17,73%
100	30,1168	1,0729	30,3224	80,84%	17,5137	1,0328	17,5359	2,15%	17,01%
100		Média		80,51%		Média		2,21%	17,29%
100	D	esvio. Pa	d.	0,37%	Desvio. Pad.			0,08%	0,39%
200	28,5123	1,0755	28,7312	79,65%	22,2896	1,0129	22,3139	2,40%	17,95%
200	32,919	1,0903	33,1392	79,80%	22,4894	1,105	22,5167	2,47%	17,73%
200	33,7094	1,0287	33,9135	80,16%	22,9447	1,0257	22,9702	2,49%	17,35%
200	Média			79,87%		Média		2,45%	17,68%
200	D	esvio. Pa	d.	0,26%	D	esvio. Pa	d.	0,05%	0,30%
300	28,7499	1,0866	29,3558	44,24%	17,5727	1,0866	17,6174	4,11%	51,65%
300	31,7174	1,1204	32,3321	45,14%	20,6065	1,1204	20,653	4,15%	50,71%
300	28,0638	1,0656	28,6561	44,42%	17,5145	1,0656	17,5678	5,00%	50,58%
300		Média		44,60%		Média		4,42%	50,98%
500	D	esvio. Pa	d.	0,47%	D	esvio. Pa	d.	0,50%	0,58%
400	33,9131	1,0586	34,6669	28,79%	21,8963	1,0586	21,9648	6,47%	64,74%
400	33,5926	1,1019	34,3506	31,21%	22,0226	1,1019	22,0945	6,53%	62,27%
400	30,8983	1,1865	31,7309	29,83%	19,7228	1,1865	19,7906	5,71%	64,46%
400		Média		29,94%		Média		6,24%	63,82%
400	D	esvio. Pa	d.	1,21%	Desvio. Pad.			0,45%	1,35%
500	34,2599	0,7253	34,8361	20,56%	19,7216	0,7253	19,7787	7,87%	71,57%
500	39,2463	0,7089	39,8085	20,69%	20,6058	0,7089	20,6616	7,87%	71,43%
500	32,8395	0,7677	33,4401	21,77%	22,2884	0,7677	22,3518	8,26%	69,98%
500		média		21,01%		Média		8,00%	70,99%
500	D	esvio. Pa	d.	0,66%	D	esvio. Pa	d.	0,22%	0,88%
600	29,1848	0,8102	29,9052	11,08%	17,5148	0,8102	17,5897	9,24%	79,67%
600	34,4429	0,8058	35,1564	11,45%	22,9466	0,8058	23,0175	8,80%	79,75%
600	35,1794	0,9082	35,9754	12,35%	24,0009	0,9082	24,0875	9,54%	78,11%
600		média		11,63%		Média		9,19%	79,18%
000	D	esvio. Pa	d.	0,65%	D	esvio. Pa	d.	0,37%	0,92%

Tabela 01. Resultados da análise imediata em função de diferentes temperaturas.

Temperatura	Cadinho	massa i	massa f	RG (%)	PCS(g)
100	-	-	-	100	19101
100	-	-	-	100	18982
100	-	-	-	100	18995
		Média		100	19026
		Desv. Pad.		0	65,28
200	127,869	12	138,108	85,33	19207
200	127,697	12	137,832	84,46	19242
200	122,457	12	132,702	85,38	19302
		85,05	19250		
		Desv. Pad.		0,52	48
300	117,283	12	122,849	46,38	25124
300	131,673	12	137,092	45,16	24895
300	131,189	12	136,989	48,33	24948
		46,63	24989		
		Desv. Pad.		1,60	120
400	123,313	12	126,89	29,81	26188
400	124,358	12	127,952	29,95	26223
400	83,061	12	86,669	30,07	26395
		Média		29,94	26269
		Desv. Pad.		0,13	111
500	130,614	12	133,476	23,85	27399
500	128,465	12	131,398	24,44	27567
500	130,613	12	133,492	23,99	27623
		Média		24,09	27530
		Desv. Pad.		0,31	117
600	124,365	12	126,987	21,85	28222
600	131,199	12	133,802	21,69	28442
600	85,808	12	88,374	21,38	28632
		Média		21,64	28432
		Desv. Pad.		0,24	205

 Tabela 02. Resultados do rendimento gravimétrico e poder calorífico superior da biomassa

 pirolisada.

Tempo (min)	in natura	200 (C°)	300 (C°)	400 (C°)	500 (C°)	600 (C°)
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	0,15	0,29	0,52	0,66	0,75	0,84
10	0,10	0,23	0,44	0,57	0,65	0,73
15	0,05	0,18	0,35	0,45	0,57	0,62
20	0,04	0,15	0,29	0,43	0,48	0,58
25	0,03	0,12	0,24	0,32	0,40	0,48
30	0,02	0,10	0,14	0,32	0,34	0,42
35	0,02	0,07	0,10	0,24	0,29	0,38
40	0,02	0,04	0,08	0,16	0,20	0,30
45	0,02	0,03	0,07	0,11	0,17	0,25
50	0,02	0,03	0,06	0,08	0,10	0,19
55	0,02	0,02	0,06	0,08	0,10	0,17
60	0,02	0,02	0,04	0,06	0,10	0,16

Tabela 03. Resultados da análise isotermogravimétrica a 750 °C da biomassa pirolisada.

CAPÍTULO 04

T	midadaa		Resposta (%)									
U	midades:	TO	T10	T20	T30	T40	T50	T60				
	30	84,82	83,03	78,27	68,86	57,83	51,58	44,14				
	30	86,95	83,7	75,3	67,92	61,81	50,96	45,39				
	30	87,6	85,69	77,4	62,84	61,69	51,28	44,01				
	Média	86,46 a	84,14 a	76,99 b	66,54 c	60,44 d	51,27 e	44,51 f				
	D.P.	1,45	1,38	1,53	3,24	2,26	0,31	0,76				
	60	35,81	32,27	35,95	51,15	46,58	40,96	32,09				
	60	45,96	47,67	35,37	45,55	41,88	38,67	27,88				
	60	38,48	30,6	36,52	37,57	43,61	34,1	32,96				
	Média	40,08 a	36,85 a	35,95 a	44,76 a	44,02 a	37,91 a	30,98 a				
	D.P.	5,26	9,41	0,58	6,82	2,38	3,49	2,72				
	90	29,61	22,43	17,08	25,71	23,42	21,83	19,63				
	90	24,48	21,1	17,11	24,46	19,7	15,09	12,39				
	90	24,26	21,67	19,38	27,95	17,33	14,2	15,83				
\mathbf{s}	Média	26,12 a	21,73 ab	17,86 b	26,04 a	20,15 ab	17,04 b	15,95 b				
0 0	D.P.	3,03	0,67	1,32	1,77	3,07	4,17	3,62				
em]	120	20,6	19,63	17,26	16,01	14,4	9,8	10,76				
Ľ	120	21,9	16,23	14,92	15,52	11,67	8,57	8,01				
	120	22,04	19,37	17,41	15,14	12,72	9,59	6,11				
	Média	21,51 a	18,41 ab	16,53 bc	15,56 bc	12,93 cd	9,32 de	8,29 e				
	D.P.	0,79	1,89	1,40	0,44	1,38	0,66	2,34				
	150	17,21	17,75	13,9	13,84	11,68	2,67	6,8				
	150	19,11	16,95	13,82	12,21	9,22	6,99	4,78				
	150	19,51	16,82	14,8	12,59	11,74	7,85	5,84				
	Média	18,61 a	17,17 ab	14,17 bc	12,88 c	10,88 c	5,84 d	5,81 d				
	D.P.	1,23	0,50	0,54	0,85	1,44	2,78	1,01				
	180	12,4	14,53	13,29	8,7	8,29	6,69	4,44				
	180	11,49	15,68	11,48	10,9	8,05	4,92	2,36				
	180	17,58	14,72	12,47	9,7	9,14	6,8	4,6				
	Média	13,82 a	14,98 ab	12,41 abc	9,77 bcd	8,49 cd	6,14 de	3,80 e				
	D.P.	3,29	0,62	0,91	1,10	0,57	1,06	1,25				

Tabela 01. Resultados da análise isotermogravimétrica de <u>T. grandis.</u>

* Letras iguais não diferem entre si pelo teste Tukey.

n°	Resposta (s)							
	Т0	T10	T20	T30	T40	T50	T60	
1	45,30	51,32	59,29	56,11	67,12	66,49	73,99	
2	43,41	45,08	56,00	60,30	65,04	68,02	71,02	
3	49,18	49,45	48,51	58,71	65,29	79,00	74,80	
4	35,38	50,53	56,62	60,02	68,60	72,64	72,91	
5	42,24	46,47	51,28	57,22	58,60	63,78	66,99	
6	43,51	48,07	54,44	55,69	65,83	70,59	67,51	
7	43,63	41,41	58,45	56,96	62,79	64,39	73,57	
8	44,19	51,23	48,99	55,00	61,38	71,95	66,31	
9	32,07	48,04	51,72	63,15	67,19	71,32	78,97	
10	45,74	48,93	45,52	55,89	59,64	59,94	69,04	
Média	42,47	48,05	53,08	57,91	64,15	68,81	71,51	
D.P.	5,04	3,07	4,60	2,59	3,39	5,45	4,06	

Tabela 02. Resultados do tempo de ignição em função das diferentes umidades.

Tabela 03. Resultados das durações de chama em função das diferentes umidades.

n°	Resposta (s)						
	T0	T10	T20	T30	T40	T50	T60
1	63,30	56,30	77,13	69,27	69,96	64,55	39,63
2	66,49	66,40	69,62	58,68	72,70	48,53	51,27
3	69,58	69,59	67,65	58,13	58,84	48,47	64,51
4	61,44	56,76	76,53	61,81	61,53	42,96	47,13
5	59,05	56,69	80,87	68,56	65,09	47,77	53,44
6	69,80	63,27	67,16	82,54	64,79	52,16	57,58
7	59,82	75,17	64,42	71,53	60,33	67,52	46,54
8	61,25	62,74	63,71	88,73	80,28	54,72	73,65
9	59,59	64,26	64,82	68,81	73,43	45,20	36,18
10	55,18	56,27	81,39	59,18	70,71	59,28	42,90
Média	61,85	61,69	70,49	66,53	67,26	51,82	49,81
D.P.	2,72	4,04	5,15	4,86	4,64	4,53	5,32

Valores em vermelho são outliers retirados da análise para atender os pressupostos da ANOVA.

n ° —	Resposta (cm)						
	TO	T10	T20	T30	T40	T50	T60
1	5,00	4,50	3,00	3,00	1,50	3,00	1,00
2	4,40	3,50	3,30	2,50	2,50	0,50	0,00
3	4,50	4,00	3,50	2,00	1,00	1,00	0,00
4	4,00	6,00	4,80	2,70	1,80	2,50	0,50
5	5,00	4,50	3,80	1,50	2,00	1,50	0,00
6	5,00	2,50	3,50	1,50	3,30	2,00	1,00
7	5,50	1,80	3,00	4,00	2,50	1,00	2,00
8	4,70	2,80	2,50	1,00	1,50	1,50	0,00
9	7,30	3,30	2,70	0,80	2,00	0,50	0,00
10	5,80	3,00	2,00	0,50	0,50	0,00	0,00
11	5,00	3,50	2,00	2,00	1,50	2,50	0,00
12	4,00	4,00	2,50	1,50	0,50	2,00	0,00
13	5,00	5,70	3,00	2,30	3,00	1,50	0,50
14	5,50	5,30	2,80	1,80	3,50	1,00	0,00
15	4,00	6,20	2,50	2,50	1,00	0,00	1,00
16	3,50	3,00	2,50	1,50	2,00	2,00	0,00
17	5,00	4,30	3,00	2,50	4,00	1,50	1,50
18	5,50	3,50	3,60	2,00	2,50	3,00	0,00
19	4,50	4,00	5,60	3,00	3,00	0,50	0,00
20	4,00	5,00	2,80	1,00	1,00	3,50	5,00
21	4,00	2,50	5,50	3,00	3,00	2,50	2,50
22	5,50	4,50	4,00	3,50	2,50	3,00	5,50
23	7,00	3,80	3,50	2,80	2,00	3,50	1,00
24	6,00	4,30	3,00	2,50	4,00	1,50	0,00
25	5,00	3,00	2,50	1,50	0,50	0,00	0,00
Média	4,86	3,82	3,05	2,06	2,01	1,58	0,43
D.P.	0,59	0,76	0,47	0,63	0,79	0,86	0,61

Tabela 04. Resultados das alturas em função das diferentes umidades.

Valores em vermelho são outliers retirados da análise para atender os pressupostos da ANOVA.