

GASEIFICAÇÃO DO BIOCHAR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MANDIOCA

ISABEL ALVES PIMENTA GABRIEL
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA UFPB

ESTEVÃO NOGUEIRA DE BULHÕES
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA UFPB

SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA UFPB

JHONATAS WAGNER BARBOSA DA COSTA GOUVEIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA UFPB

JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Introdução

O mundo enfrenta um grande desafio em relação à demanda e ao consumo de energia. Se por um lado, há a necessidade de suprir o aumento da demanda energética que acompanha o crescimento econômico dos países, por outro, existe a necessidade urgente de descarbonização das fontes de energia a fim de se reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE) e frear o aquecimento global, caso contrário, poderá acarretar em catástrofes climáticas ocorrendo com cada vez mais frequência (PAPADIS; TSATSARONIS, 2020). Além disso, os combustíveis fósseis são recursos finitos e muitas vezes escassos.

Problema de Pesquisa e Objetivo

Diante da necessidade de encontrar novas fontes de energia viáveis do ponto de vista econômico, tecnológico e ambiental, e da necessidade de providenciar uma destinação adequada aos resíduos sólidos gerados no país, existe a oportunidade de abordar ambos os problemas simultaneamente, por meio do aproveitamento energético dos resíduos. O objetivo deste trabalho é analisar a conversão energética dos resíduos de mandioca, especificamente, a rama, a casca, e seus respectivos biochars, pelo processo de gaseificação com o agente gaseificante CO₂.

Fundamentação Teórica

Dentre as fontes renováveis com grande potencial está a biomassa, que pode ser definida como toda matéria orgânica (não fóssil) renovável que pode ser aproveitada energeticamente e não contribui para o efeito estufa pois tem uma conversão neutra de CO₂ (VASSILEV et al., 2009). A biomassa possui importantes vantagens em relação às outras fontes renováveis, como por exemplo, podem ser utilizada tanto na produção de energia elétrica, como também, como fonte de energia para o setor de transportes. além disso, a biomassa não possui o problema da intermitência na geração de energia.

Metodologia

Para este trabalho as ramas de mandioca foram obtidas diretamente de uma plantação de mandioca. Para obter o teor de umidade (%U) das amostras, utilizou-se uma balança de umidade do modelo AND MF-50 Moisture Analyzer. Para a determinação dos teores de cinzas (%Z) e material volátil (%MV) adotou-se as normas ASTM (E1755 e E872), respectivamente. Para a obtenção do biochar das biomassas o material da casca e rama foram colocados em um cadinho quase cheio e tampado e inseridos em um forno mufla em temperatura ambiente até atingir a temperatura de 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Análise dos Resultados

O resíduo sólido proveniente do processo de gaseificação contém principalmente carbono não reagido e matéria mineral. Havia presente 82,95 % de material correspondente ao biochar da rama e ao gás ser acionado, no modo isotérmico, com temperatura constante até a perda de massa se manter em equilíbrio o material remanescente foi de 22,32%, isso ocorreu devido a reação entre o CO₂ e o carvão, uma vez que, nesta etapa, a oxidação do carvão ocorre por meio do dióxido de carbono a fim de produzir o CO, por meio da reação de Boudouard, na qual o dióxido de carbono reage com o carbono sólido.

Conclusão

Os materiais apresentaram elevados PCS, materiais voláteis e baixa concentração de cinzas. O biochar da rama e casca possuem elevadas concentrações de carbono fixo, sendo valiosos para o processo de gaseificação, que no modo isotérmico ocorre em um período rápido de perda de massa do material, e nessa etapa, a oxidação do carvão ocorre por meio do agente gaseificante – CO₂. Portanto, os resíduos da mandioca estudados são potenciais fontes de energia alternativa e renovável, e podem ser convertidos em energia por meio da gaseificação com CO₂.

Referências Bibliográficas

ASTM. D3174-12 - Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, 2012. Disponível em: . ASTM. D5865-13 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, 2013. Disponível em: . ASTM. E1755 - Test Method for Ash in Biomass, 2001. Disponível em: . ASTM. E872 - Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1998. Disponível em: .

Palavras Chave

biomassa, resíduos sólidos, conversão termoquímica

Agradecimento a órgão de fomento

Os autores agradecem A PROPESQ/UFPB 03/2020 Projeto PVK13605-2020 pelo apoio financeiro e a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ), termo de outorga 046/2021.

GASEIFICAÇÃO DO BIOCHAR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MANDIOCA

INTRODUÇÃO

O mundo enfrenta um grande desafio em relação à demanda e ao consumo de energia. Se por um lado, há a necessidade de suprir o aumento da demanda energética que acompanha o crescimento econômico dos países, por outro, existe a necessidade urgente de descarbonização das fontes de energia a fim de se reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE) e frear o aquecimento global, caso contrário, poderá acarretar em catástrofes climáticas ocorrendo com cada vez mais frequência (PAPADIS; TSATSARONIS, 2020). Além disso, os combustíveis fósseis são recursos finitos e muitas vezes escassos, portanto, é de suma importância a descoberta de fontes alternativas e renováveis de energia.

Além do aumento na demanda de energia, o desenvolvimento econômico dos países dá origem a um grave problema ambiental: o aumento na quantidade dos resíduos gerados nas atividades industriais. Como o Brasil é um grande produtor agrícola, são gerados uma grande quantidade desse tipo de resíduo no país, nas indústrias de beneficiamento de frutas, o desperdício pode atingir até 40% do volume total processado. O descarte desses resíduos é considerado bastante custoso para as empresas, onde são geralmente descartados ou subutilizados (DA SILVA *et al.*, 2020).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos estabelecida pela lei 12.305/2010, demanda um gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos gerados no país. Logo, é necessário que as empresas façam uma destinação apropriada dos resíduos sólidos gerados em suas atividades, evitando que se tornem fontes de contaminação e causem problemas ambientais (BRASIL, 2010). Uma das alternativas é reutilizar esses resíduos por meio do aproveitamento energético.

Resíduos orgânicos que podem ser aproveitados energeticamente são denominados biomassa. A recuperação energética das biomassas provenientes de processos industriais é uma alternativa interessante para reutilizar esses resíduos, visto que não afeta negativamente as técnicas agrícolas e ainda oferta novas rotas econômicas, geração de renda e emprego (SILVA *et al.*, 2018).

Os resíduos sólidos podem ser convertidos em energia por meio de processos de conversão termoquímica, como a gaseificação. A gaseificação pode ser entendida como um processo que converte materiais carbonosos como carvão, petróleo ou biomassa em um gás combustível ao submeter o material a altas temperaturas e quantidades de oxigênio inferior a quantidade necessária para a combustão completa. O gás combustível produzido, conhecido como gás de síntese ou *syngas*, é uma mistura dos gases H₂, CO entre outros, o qual pode ser queimado diretamente para geração de calor, pode ser usado como combustível veicular, ou ainda, para sintetizar outros combustíveis.

A gaseificação ocorre em uma sequência de processos: secagem, onde ocorre a retirada da umidade; a pirólise, em que os materiais voláteis são liberados e o produto restante é um biocarvão sólido, também conhecido como *biochar*; e por fim, a gaseificação do biocarvão (KAUSHAL; TYAGI, 2017). Este processo tem se mostrado como uma alternativa promissora para conversão energética da biomassa, pois em alguns casos a combustão direta não é favorável, e o uso do gás de síntese é potencialmente mais eficiente do que a combustão do combustível original, pois o *syngas* pode ser queimado a uma temperatura mais alta (SETHURAMAN, S, 2010). Outra vantagem do processo de gaseificação, especificamente utilizando o agente gaseificante é o CO₂, é que a utilização desse gás, auxilia na redução desse gás de efeito estufa na atmosfera, contribuindo assim para minimizar o aquecimento global (IRFAN *et al.*, 2011).

Os *biochars* podem ser obtidos a partir do processo de decomposição térmica conhecida como pirólise, a qual é realizada por meio do aquecimento da biomassa a temperaturas moderadas com pouco ou nenhum oxigênio. Podem ser obtidos a partir de diversas matérias-primas como a biomassa agrícola, resíduos municipais e plantas aquáticas (TRIPATHI *et al.*, 2016). Atualmente, tem sido utilizado principalmente como uma solução para potenciais reduções de gases de efeito estufa (GEE) e dessa forma minimizar os impactos das mudanças climáticas, como por exemplo, tem se estudado sua aplicação para a correção do solo a fim de melhorar sua fertilidade, reter umidade, neutralizar a acidez do solo, bem como sequestrar o carbono, e também como adsorventes para remoção de contaminantes no solo, água, e CO₂ presente na atmosfera (CHUN *et al.*, 2022).

Problema de Pesquisa e Objetivo

Diante da necessidade de encontrar novas fontes de energia viáveis do ponto de vista econômico, tecnológico e ambiental, e da necessidade de providenciar uma destinação adequada aos resíduos sólidos gerados no país, existe a oportunidade de abordar ambos os problemas simultaneamente, por meio do aproveitamento energético dos resíduos.

Com o decorrer dos anos e com a alarmante incidência de impactos ambientais, a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas UK 2021 (Conferência das Partes – COP26) traçou como um dos seus objetivos metas para a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) até 2030. A fim de se obter êxito, os países são obrigados a eliminar gradualmente o carvão, diminuir o desmatamento, impulsionar o mercado a substituir os veículos convencionais por veículos elétricos, além de investir em fontes de energias renováveis. Pesquisadores estão buscando a substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis como a biomassa, a qual pode ser transformada em energia por meio de processos termoquímicos como a pirólise ou gaseificação, dos quais são formados produtos valiosos, como gás de síntese ou carvão de alta qualidade (SIERADZKA *et al.*, 2022).

O objetivo deste trabalho é analisar a conversão energética dos resíduos de mandioca, especificamente, a rama, a casca, e seus respectivos *biochars*, pelo processo de gaseificação com o agente gaseificante CO₂. Para tanto, foi realizada a caracterização físico-química por meio da análise imediata, análise do poder calorífico superior além da análise termogravimétrica (TGA), onde o comportamento térmico da biomassa foi avaliado quando submetida ao processo de gaseificação isotérmica com o CO₂.

Fundamentação Teórica

Dentre as fontes renováveis com grande potencial está a biomassa, que pode ser definida como toda matéria orgânica (não fóssil) renovável que pode ser aproveitada energeticamente e não contribui para o efeito estufa pois tem uma conversão neutra de CO₂ (VASSILEV *et al.*, 2009). A biomassa possui importantes vantagens em relação às outras fontes renováveis, como por exemplo, podem ser utilizada tanto na produção de energia elétrica, como também, como fonte de energia para o setor de transportes. além disso, a biomassa não possui o problema da intermitência na geração de energia, como a energia solar e a energia eólica (CONSTANTINO, 2021).

Os resíduos agroindustriais constituem uma importante fonte de biomassa para a geração de energia. Esses resíduos são gerados desde a colheita de produtos agrícolas até as atividades industriais que utilizam tais produtos como insumos, e geralmente são compostos por raízes, caules, folhas, cascas ou sementes de frutas que normalmente são apenas descartados, queimados ou destinado para consumo animal (TRIPATHI *et al.*, 2019).

Dentre as agriculturas mais produzidas no Brasil está a cultura da mandioca (*Manihot esculenta*) com uma produção de cerca de 18,2 milhões de toneladas anuais (IBGE, 2020). No mundo, a produção anual foi de aproximadamente 302 milhões de toneladas em 2020 (FAO, 2020). Diante disso, é possível afirmar que os resíduos da mandioca gerados no Brasil e no mundo são um recurso de grande potencial para a obtenção de energia.

Para poder avaliar o potencial energético de uma biomassa, é necessária uma caracterização físico-química e térmica adequada do material. A composição imediata refere-se ao conteúdo percentual de massa de carbono fixo (%CF), material volátil (%MV), cinzas (%Z) e umidade da amostra (%U). O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de calor liberada durante a combustão de uma quantidade de massa específica do combustível. O poder calorífico superior (PCS) leva em conta o calor latente de condensação de qualquer vapor gerado na combustão. Quando o calor latente de condensação não é considerado, é definido como poder calorífico inferior (PCI) (CORTEZ *et al.*, 2008).

O aproveitamento energético dos resíduos orgânicos pode ser realizado por meio de processos de conversão bioquímica e termoquímica. Processos bioquímicos utilizam enzimas e microrganismos para transformar polímeros orgânicos em combustíveis e produtos químicos, como por exemplo, etanol e biogás. Enquanto processos termoquímicos utilizam calor e catalisadores para o mesmo propósito (BROWN, 2005) Existem três diferentes processos de conversão termoquímica, os quais são denominados combustão, pirólise e gaseificação.

A combustão pode ser definida como a oxidação da biomassa onde o oxigênio se liga aos hidrocarbonetos presentes na biomassa na qual gera como produto energia térmica, água e dióxido de carbono. É uma reação na qual a quantidade de oxidante presente é a necessária para queimar totalmente um combustível, sendo assim, há uma quantidade estequiométrica de oxidante (TURNS, 2013).

A pirólise é um processo simples e bastante antigo, o qual é capaz de converter um combustível (biomassa) em outro com uma melhor qualidade energética. Ocorre quando o material é aquecido em temperaturas variando de 300 °C a 500 °C, num ambiente onde há pouca presença de oxigênio, até que todo o material volátil seja disperso, evitando os processos de combustão (CESAR *et al.*, 2013). Os produtos formados após o processo de pirólise são o biocarvão sólido ou *biochar*, o bio-óleo e o biogás (BRIDGWATER, 2000). É durante a decomposição térmica que a celulose, hemicelulose e lignina passam pelo processo de remoção da umidade e decomposição dos principais compostos, o que resulta na formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Os principais parâmetros que influenciam a pirólise são a temperatura da reação, sua taxa de aquecimento e o tempo necessário para a degradação do material (CHA *et al.*, 2016).

O processo de gaseificação pode ser entendido como a conversão termoquímica da biomassa em um combustível gasoso por meio da oxidação parcial, para isso, é necessário temperaturas elevadas (700 - 1000 °C) e um agente gaseificante, que pode ser o ar, vapor de água, oxigênio, entre outros. O combustível gasoso produzido é conhecido como gás de síntese (*syngas*), o qual é composto por uma mistura dos gases H₂, CO e menores quantidades de CO₂, CH₄ entre outros. O gás de síntese pode ser queimado diretamente para geração de calor, pode ser usado como combustível veicular, ou ainda para sintetizar outros combustíveis pelo processo Fischer-Tropsch. Independente da configuração do reator, pode-se afirmar que a gaseificação ocorre em uma sequência dos seguintes processos: secagem, desvolatilização e gaseificação do *char*. Primeiramente a biomassa é aquecida a uma temperatura de 100 - 150 °C, em que a umidade é liberada como vapor. Em seguida, ocorre a desvolatilização ou pirólise, em que o material é aquecido a uma temperatura por volta de 500 °C e os voláteis são retirados. Geralmente, cerca de 70-80% da massa da biomassa seca é perdida nessa etapa. O produto restante é um biocarvão conhecido como *char*. Esse *char* quando exposto a uma alta

temperatura e um agente oxidante sofre a gaseificação e libera o conjunto de gases denominado gás de síntese (KAUSHAL; TYAGI, 2017).

A gaseificação tem se mostrado como uma alternativa promissora para conversão energética da biomassa, pois em alguns casos a combustão direta não é favorável, e o uso do gás de síntese é potencialmente mais eficiente do que a combustão do combustível original, pois o *syngas* pode ser queimado a uma temperatura mais alta, elevando o limite superior da eficiência termodinâmica definida pelo Ciclo de Carnot (SETHURAMAN, S, 2010).

O agente gaseificante utilizado neste trabalho será o gás CO₂. O uso do CO₂ como agente gaseificante é vantajoso do ponto de vista ambiental por utilizar um gás de exaustão da combustão e auxiliar na redução desse gás de efeito estufa na atmosfera, contribuindo assim para minimizar o aquecimento global. Além disso, em laboratórios, geralmente, é mais prático o uso do CO₂ como agente, pois sua velocidade pode ser melhor controlada, acarretando em um maior controle do processo de gaseificação (IRFAN *et al.*, 2011).

Como já observado, o *biochar* pode ser obtido a partir do processo de decomposição térmica conhecida como pirólise, a qual é realizada por meio do aquecimento da biomassa a temperaturas moderadas com pouco ou nenhum oxigênio. Podem ser obtidos a partir de diversas matérias-primas como a biomassa agrícola, resíduos municipais e plantas aquáticas (TRIPATHI *et al.*, 2016). Atualmente, tem sido utilizado principalmente como uma solução para potenciais reduções de gases de efeito estufa (GEE) e dessa forma minimizar os impactos das mudanças climáticas, como por exemplo, tem se estudado sua aplicação para a correção do solo a fim de melhorar sua fertilidade, reter umidade, neutralizar a acidez do solo, bem como sequestrar o carbono. O seu estudo vem se aprofundando para o uso de *biochars* como adsorventes para remoção de contaminantes no solo, água, e CO₂ presente na atmosfera (CHUN *et al.*, 2022).

O processo de conversão mais adequado depende do tipo e das características da biomassa. Para analisar o comportamento térmico de determinada biomassa sob um processo de conversão termoquímico pode ser utilizado a análise termogravimétrica (TGA), que pode ser definida como o estudo da variação de massa de uma amostra devido a uma transformação física ou química sob uma atmosfera controlada, em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). Estudos da análise termogravimétrica e o estudo das reações de pirólise e gaseificação são realizadas em microescala com a finalidade de simular um processo real, para assim observar como se comportam as reações de pirólise e gaseificação.

Normalmente, a pirólise é realizada em ambiente inerte (em atmosfera de N₂ ou ar), mas estudos vêm investigando o uso de CO₂ na pirólise com a finalidade de melhorar a qualidade do carvão produzido, tornando também o processo de pirólise mais economicamente viável (CHUN *et al.*, 2022). Trabalhos como o de Chen *et al.*, (2014) aplicaram a técnica de pirólise seguida da gaseificação com CO₂ de resíduos sólidos, utilizando analisador termogravimétrico, com o objetivo de analisar o comportamento térmico desses materiais diante das reações termoquímicas. Os testes foram realizados em atmosfera de N₂ e CO₂ aquecendo a partir da temperatura ambiente com taxas que variaram de 5 a 30 °C/min até 920 °C. Foram relatados pelos autores três estágios típicos desse tipo de reação: pirólise, gaseificação do carvão de carbonização incompleta e gaseificação do carbono fixo. E também foi observado que a pirólise em ambiente de N₂ foi semelhante a pirólise com CO₂ durante a gaseificação.

MATERIAL E MÉTODOS

Para este trabalho as ramas de mandioca foram obtidas diretamente de uma plantação de mandioca, já as cascas de mandioca foram obtidas dos resíduos da preparação da mandioca para alimentação, coletados na zona rural da cidade de Santa Rita, na Paraíba. Como geralmente a mandioca é lavada para remover o excesso de terra para então ser descascada, as cascas foram obtidas dessa mesma forma para que o resíduo seja analisado o mais próximo possível das condições reais.

Para obter o teor de umidade (%U) das amostras, utilizou-se uma balança de umidade do modelo AND MF-50 Moisture Analyzer. Após a análise de umidade, as ramas foram moídas em um moinho de martelos e em seguida, as amostras foram secas em estufa com recirculação de ar a 105 °C durante 5 horas, e então foram moídas em um triturador industrial. Em seguida foram peneiradas com a peneira de abertura 100 mesh, a fim de se obter partículas menores que 0,149 mm e homogeneizar a granulometria para posteriores caracterizações.

Para a determinação dos teores de cinzas (%Z) e material volátil (%MV) adotou-se as normas ASTM (E1755 e E872), respectivamente. O carbono fixo foi obtido pela diferença do MV e cinzas conforme Equação 1:

$$\%CF = 100 - (MV(\%) + Z(\%)) \quad (1)$$

Para a obtenção do *biochar* das biomassas o material da casca e rama foram colocados em um cadinho quase cheio e tampado e inseridos em um forno mufla em temperatura ambiente até atingir a temperatura de 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo a 800 °C por um período de aproximadamente 1 hora.

A amostra de *biochar* foi caracterizada quanto a cinzas, material volátil e carbono fixo. Para aferir a quantidade de material volátil do *biochar*, seguiu-se a norma ASTM E872, e, para obter a quantidade de cinzas do *biochar*, seguiu-se a norma ASTM D3174-12. A análise do poder calorífico foi realizada na bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C200, pelo método dinâmico, conforme a norma ASTM D5865.

As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador termogravimétrico SDT650, TA. Foram utilizados cerca de 10 mg das amostras, tanto das biomassas como do respectivo *biochar*. Para o teste de pirólise, os materiais foram aquecidos a partir da temperatura ambiente a uma taxa de 10° C/min até atingir a temperatura de 900 °C com uma vazão de 100 mL/min de N₂. A gaseificação dos materiais foi realizada no TG (SDT650), iniciando com a temperatura ambiente e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min ao atingir a temperatura de 900 °C, o gás CO₂ foi adicionado a uma vazão de 100 mL/min e a temperatura de 900°C foi mantida por um período de tempo até que não houvesse mais variação de massa significativa do material. A massa de amostra nos testes de gaseificação foi de 10 mg. Todos os experimentos, tanto de caracterização quanto de conversão energética, foram realizados pelo menos em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1, mostra os resultados obtidos para a análise imediata e o poder calorífico superior da rama e da casca de mandioca.

Tabela 1 - Análise imediata e poder calorífico superior da rama e da casca de mandioca

Análises	Rama	Casca	Biochar	
			Rama	Casca
Umidade (U ^a)	71,83 ± 3,43	76,88 ± 1,12	-	-
Cinzas (Z ^b)	6,28 ± 0,09	6,66 ± 0,17	22,32 ± 1,53	21 ± 0,12
Material Volátil (MV ^b)	74,85± 0,38	73,82 ± 0,18	12,86 ± 0,7	6,98± 0,14
Carbono Fixo (CF ^{b,c})	18,87 ± 0,39	19,52 ± 0,25	64,82± 1,68	72,01 ± 0,19
PCS ^b (MJ.kg ⁻¹)	18,79 ± 0,14	17,38 ± 0,10	24,21 ± 1,08	24,97± 0,23

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença

Fonte: Autoria própria, 2022

Para as duas amostras analisadas, o teor de umidade encontra-se relativamente alto, superior a 70%. Altos teores de umidade não são desejáveis para as biomassas, visto que, em processos termoquímicos necessitaria de uma maior energia para secagem e evaporação da água do material. Neste estudo, o material volátil correspondente a rama é de 74,85%, enquanto para a casca de 73,82%, as quais, as biomassas demonstraram apresentar alto teor de voláteis, o que se torna um bom indicativo no desempenho dos processos de pirólise e combustão, já que, quando encontrados em maior concentração, a reatividade tende a ser maior, dessa forma, ocorre o aceleração de queima dos materiais lignocelulósicos (BRAZ, 2014). Para a casca da mandioca, Cruz *et al.*, (2021) relataram em seus estudos obter um valor de 68,8%. Enquanto para Pattiya *et al.*, (2012) o teor de voláteis do talo da mandioca foi de 69,7%. Os resíduos da mandioca apresentaram de médio a elevado teor de voláteis quando comparados a outras biomassas agroindustriais disponível na literatura, como a casca de café (62%), sementes de tucumã (70,23%) e casca de arroz (47,67%) (CRUZ, *et al.*, 2021).

Um baixo teor de cinzas é vantajoso na medida em que tende a indicar um maior poder calorífico, neste estudo, as cinzas das biomassas analisadas foram inferiores a 7%. A temperatura de fusão das cinzas é uma medida para observação de formação da escória, e possui grande importância para determinar o funcionamento do gaseificador. Dessa forma, é relevante o estudo das características das cinzas, principalmente se apresentar alto teor de enxofre e óxido básico, o que pode interferir no funcionamento estável e de longo prazo de gaseificadores (SHI *et al.*, 2022). Cruz *et al.*, (2021) relataram em seus estudos teores um pouco inferior para a casca da mandioca, os quais encontraram para as cinzas uma concentração de 4,3%, já Pattiya *et al.*, (2012) apontaram para o talo da mandioca 7,1% de cinzas. Para as cinzas, esses valores foram inferiores quando comparados a outros resíduos agrícolas relatados na literatura, como da casca de café (7,4%), semente de tucumã (7,5%) e casca de arroz (18%) (CRUZ *et al.*, 2021).

O carbono fixo é compreendido como a fração orgânica remanescente após a remoção de materiais voláteis e as cinzas, sendo então obtido pela diferença desses teores e caracterizado como um material combustível. Neste estudo, o carbono fixo encontrado para a rama foi de

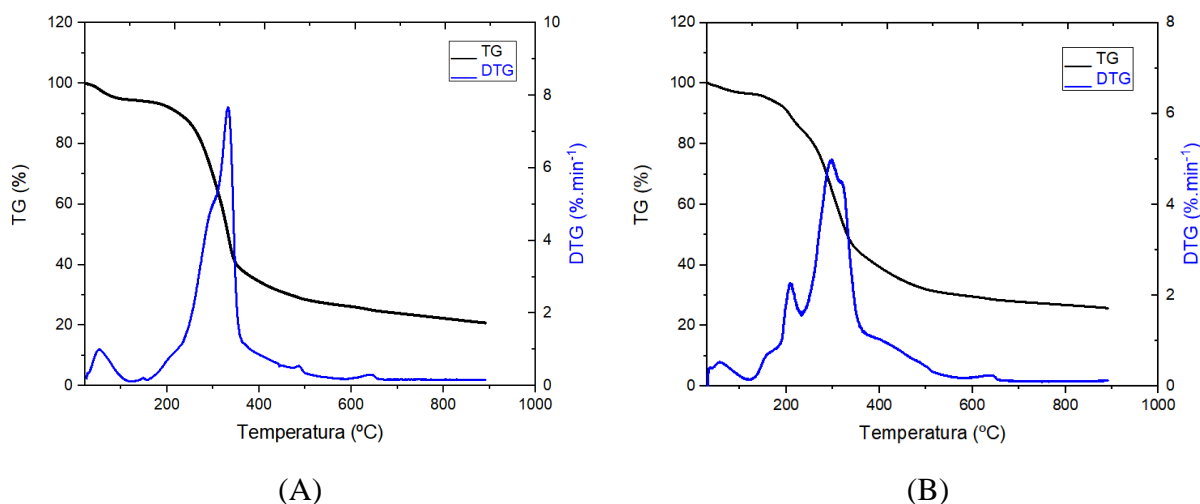
18,87% e 19,52% para a casca, os quais foram superiores aos encontrados por Cruz *et al.*, (2016) o qual obtiveram em média 16% para a casca e folhas e Pattiya *et al.*, (2012) resultando em 14,7% para o talo da mandioca.

O poder calorífico determina o valor energético da amostra, dessa forma, é um parâmetro importante a ser medido. O PCS da casca da mandioca nesse trabalho foi de 17,38 MJ.kg⁻¹, um pouco superior ao relatado por Cruz *et al.*, (2021) o qual obteve para a mesma biomassa agroindustrial 15,39 MJ.kg⁻¹. Já Pattiya *et al.*, (2012), obteve para o talo da mandioca um PCS de 18,1% MJ.kg⁻¹, próximo ao encontrado para a rama neste estudo (18,79 MJ.kg⁻¹). Os valores do poder calorífico superior das biomassas agroindustriais foram superiores quando comparadas a outras biomassas lignocelulósicas, como o bagaço da cana, a qual é bastante utilizada como geração de energia elétrica em biorrefinarias, e segundo Cruz *et al.*, (2021) o PCS do bagaço é de 17,5 MJ.kg⁻¹, dessa forma, há um favorecimento do aproveitamento dos resíduos da mandioca em processos termoquímicos para obtenção de energia.

Após o processo da pirólise da biomassa na ausência de oxigênio, foi produzido o *biochar*, o qual é um material rico em carbono. Com a caracterização desse material foi possível observar que a concentração de carbono fixo tende a aumentar, pois é um material que acaba não sendo eliminado durante o aquecimento na ausência de ar, sendo de extrema valia para o uso energético, já que, está diretamente associado ao poder calorífico, já que esse material combustível pode ser oxidado na gaseificação (MCKENDRY, 2002). Com o aumento do CF, consequentemente, houve um aumento do PCS, agora correspondente a, 24,21 e 24,97 MJ.kg⁻¹ da rama e casca, respectivamente.

Na análise termogravimétrica (TGA) é possível observar o comportamento dos materiais e a degradação térmica dos compostos de hemicelulose, celulose e lignina das biomassas a partir das curvas de TG e DTG. A Figura 1 demonstra como se comporta a amostra de rama (A) e casca da mandioca (B) sob uma atmosfera inerte de nitrogênio.

Figura 1 – Curva de TG (—) e DTG (—) da rama da mandioca (A) e casca da mandioca (B).



Fonte: Autoria própria, 2022

A partir da curva de TG, que corresponde a perda de massa do material, é possível observar a primeira etapa de perda de massa em temperatura ambiente até próximo a 150 °C correspondente a 5,94% para a rama da mandioca (A), enquanto para a casca (B), essa perda foi de 4,28%, podendo ser atribuída a umidade do material, já que, entende-se em torno dessa temperatura a biomassa está absorvendo calor e dessa forma liberando a umidade presente na amostra em forma de vapor de água.

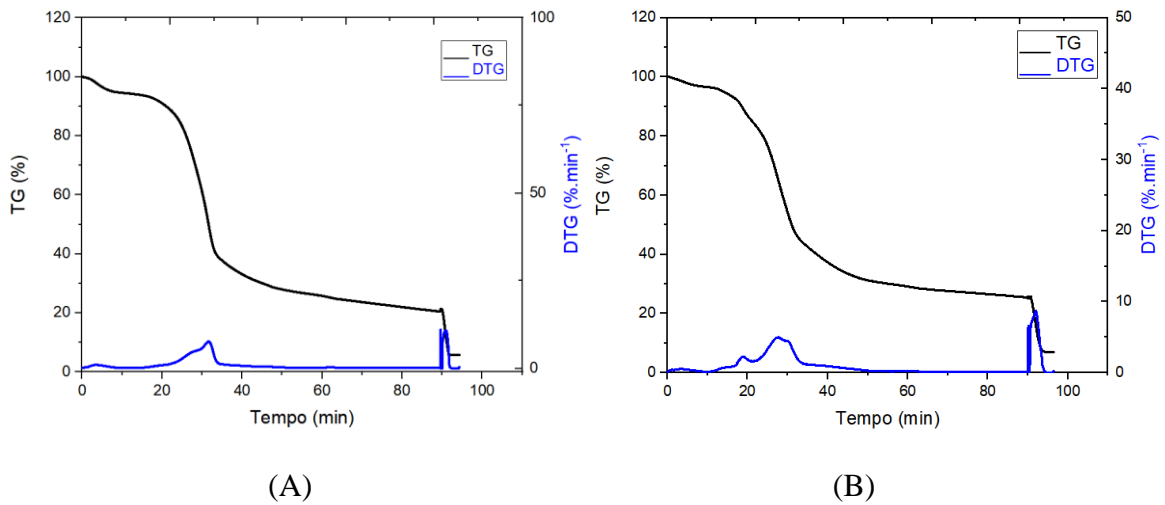
Em temperaturas superiores a 150 °C inicia-se a desvolatilização (pirólise) dos compostos orgânicos e a decomposição dos materiais voláteis. Entre as temperaturas de 150 °C e 250 °C observa-se alguns pequenos ombros de decomposição na curva DTG que pode ser correspondido a hemicelulose. Ocorre a perda da hemicelulose normalmente em temperaturas de 150 °C até 340 °C (GUPTA *et al.*, 2020), para a rama da mandioca, Figura 1 (A), nessa faixa analisada houve uma perda de 49,42%, a qual foi a maior perda registrada em todo o processo. A maior perda de massa (TG) foi na temperatura de 332,8 °C, sendo registrado um pico na curva DTG com alta velocidade de perda de massa, correspondente a 7,65 %. min^{-1} . Já para a casca da mandioca Figura 1 (B) na faixa de temperatura de 150 °C e 330 °C são registrados alguns ombros que também podem estar associados a lignina, já que, ela pode ser decomposta em temperatura ambiente até próximo ao final do processo de pirólise (900 °C). Em 150 °C até atingir a temperatura de 330 °C já haviam sido decompostos 45,97% do material. A maior perda de massa (TG) foi na temperatura de 296 °C com pico na DTG com velocidade de perda de massa de 4,97 %. min^{-1} .

Posteriormente, observando a curva de TG, em torno de 340 °C e 580 °C ocorre uma perda de massa equivalente a 18,04% da rama (A), que, segundo Caliar *et al.*, (2017) essa etapa de perda de massa corresponde a decomposição térmica da celulose que pode ocorrer entre 250 °C e 600 °C. Na faixa de temperatura de 468,8 °C houve um pico na curva de DTG onde foi registrado uma velocidade de perda de massa de 0,54 %. min^{-1} . Em 643 °C é notado um pico de decomposição térmica na curva DTG com velocidade de perda de massa (0,29 %. min^{-1}), que pode estar relacionado com a degradação térmica da lignina (a qual pode ocorrer em temperatura ambiente até 900 °C) e materiais de maior peso molecular (GUPTA *et al.*, 2020). Ao final do processo 20,76% de resíduo da rama da mandioca, referente ao *biochar*, é gerado.

Para a casca da mandioca, entre 330 °C e 600 °C houve uma perda de massa correspondente a 20,75% que pode ser compreendido como a celulose. Em 635,6 °C foi registrado um novo pico na curva de DTG que pode ser correspondido a lignina e os compostos de maior peso molecular. Ao final do processo é gerado 25,8% correspondente ao *biochar*. É possível observar que, para os dois materiais os processos são parecidos com geração de *biochar* próximos, sendo a casca tendo uma maior concentração desse material que é de extrema importância para a gaseificação, o que reforça os dados obtidos a partir da análise imediata, com uma concentração maior de carbono fixo referente a casca da mandioca em relação a rama. Processo semelhante ocorre nas amostras de palha de trigo, *pinus* e outras biomassas agroindustriais, que segundo Sieradzka *et al.*, (2022), na análise térmica em atmosfera com N₂ esses picos correspondem aos estágios de pirólise.

Na Figura 2 é possível observar o processo de pirólise seguida da gaseificação da rama (A) e da casca da mandioca (B)

Figura 2 – Processo de pirólise seguida de gaseificação no modo isotérmico da rama (A) e da casca da mandioca (B)

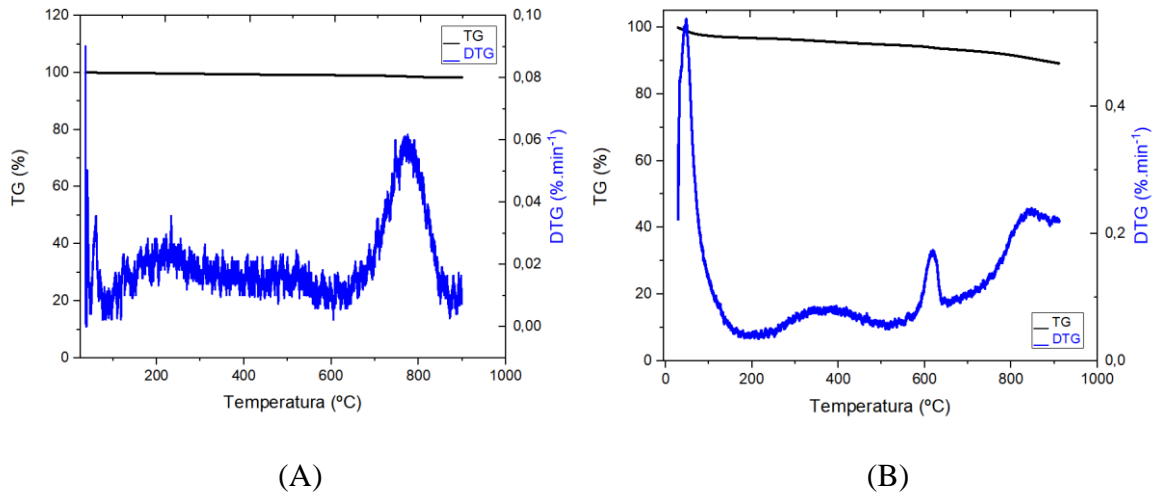


Fonte: Autoria própria, 2022

Após o processo da pirólise, ocorre a gaseificação sem a necessidade de retirada do material após o mesmo ser pirolisado. O processo de pirólise requer uma atmosfera inerte e suas reações costumam ocorrer até próximo a 900 °C. Já a gaseificação ocorre após a pirólise e somente com um agente gaseificante (o CO₂ para esse estudo) a altas temperaturas, a atmosfera só será oxidante em temperaturas superiores e com a inserção desse gás.

foi possível observar que, após os materiais reagirem com o agente gaseificante, uma nova perda de massa começou a ocorrer e foi observada na curva de TG. O material ainda presente após a pirólise, referente ao *biochar* da rama da mandioca (Figura 2(A)) correspondia a 20,47% reagindo até a massa remanescente ser correspondente a 5,74%. Já a massa correspondente ao *biochar* da casca da mandioca (Figura 2(B)) era de 25,59 % e após o consumo do carbono, a massa reduziu para 7,05%, a qual, de acordo com Pacioni (2013) pode ser compreendida como as cinzas do material. Nesse processo, o carvão remanescente após o processo de pirólise reagiu com o agente gaseificante, caracterizando assim a reação da gaseificação.

Figura 3 - Curva de TG (—) e DTG (—) do *biochar* da rama (A) e *biochar* da casca da mandioca (B)

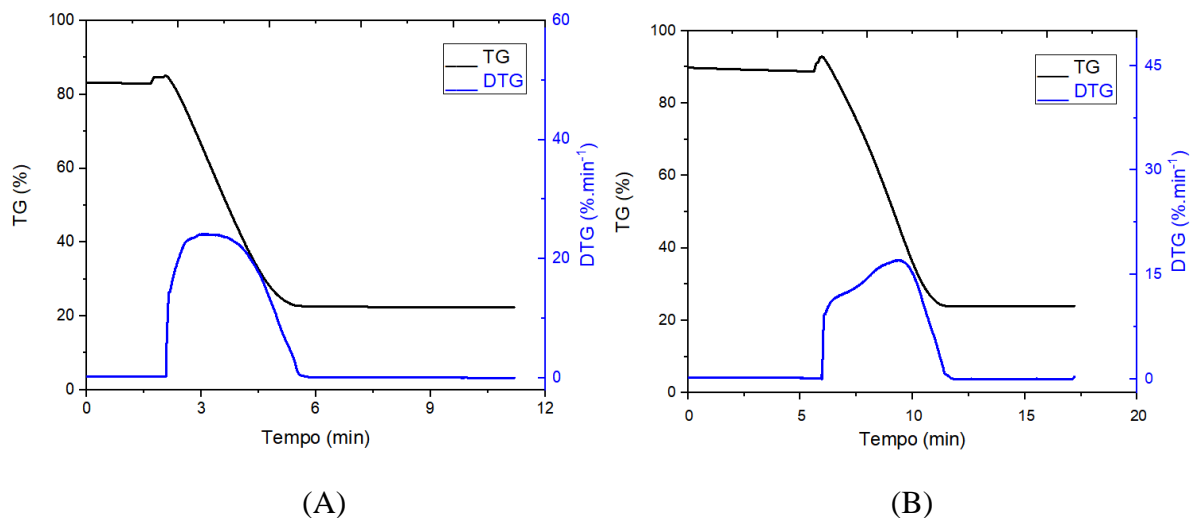


Fonte: Autoria própria, 2022

Após o processo do *biochar* formado na temperatura de 800 °C, realizou-se uma nova pirólise do material para poder observar se o material perdeu os voláteis, e a partir da Figura 3 é possível constatar que tanto a rama (A) quanto a casca da mandioca (B) perderam praticamente os voláteis durante o processo da pirólise em ambiente com pouco oxigênio, restando mais de 80% do material que corresponde ao carbono fixo e cinzas do *biochar*, e para o processo da gaseificação, materiais com altos teores de carbono fixo tendem a ser benéfico (MCKENDRY, 2002). Nas curvas de TG e DTG são registrados alguns picos de perda de massa os quais podem ser correspondidos aos materiais de maior peso molecular e a lignina, que pode ser degradada até 900 °C (GUPTA *et al.*, 2020).

Na Figura 4 é apresentado o processo de gaseificação do *biochar* da rama (A) e da casca da mandioca (B) no modo isotérmico.

Figura 4 – Processo de gaseificação do *biochar* da rama (A) e da casca da mandioca (B) no modo isotérmico



Fonte: Autoria própria, 2022

De acordo com Chun *et al.*, (2022), o resíduo sólido proveniente do processo de gaseificação contém principalmente carbono não reagido e matéria mineral. É importante a análise da formação de cinzas para o rendimento do *biochar*, pois quanto menor for o teor de cinzas, maiores rendimentos de carvão são formados. Havia presente 82,95 % de material correspondente ao *biochar* da rama Figura 4 (A) e ao gás ser acionado, no modo isotérmico, com temperatura constante até a perda de massa se manter em equilíbrio o material remanescente foi de 22,32%, isso ocorreu devido a reação entre o CO₂ e o carvão, uma vez que, nesta etapa, a oxidação do carvão ocorre por meio do dióxido de carbono a fim de produzir o CO, por meio da reação de Boudouard, na qual o dióxido de carbono reage com o carbono sólido (Sieradzka *et al.*, 2022).

Para a casca da mandioca, Figura 4 (B), quando o agente gaseificante – CO₂ foi acionado, o processo de gaseificação começou a ocorrer e ainda havia presente 89,54 % do material correspondente ao *biochar*, e ao gás ser introduzido na amostra, no modo isotérmico, ocorreu a perda de carbono fixo pelo oxigênio, onde sucedeu a reação do CO₂ com o carvão remanescente. Ao final do processo, com a massa constante, o material final correspondia a 23,98%, o qual, segundo Pacioni (2013), pode ser compreendido como as cinzas.

CONCLUSÃO

A partir das análises físico-químicas e termogravimétricas é possível constatar que para a rama e a casca não há tantas diferenças e seus processos ocorrem de forma semelhante, apresentando elevados PCS, materiais voláteis e baixa concentração de cinzas. O *biochar* da rama e casca possuem elevadas concentrações de carbono fixo, sendo valiosos para o processo de gaseificação, que no modo isotérmico ocorre em um período rápido de perda de massa do material, e nessa etapa, a oxidação do carvão ocorre por meio do agente gaseificante – CO₂. Neste estudo observou-se como se comporta os processos de pirólise e gaseificação de forma contínua, o que se mostra uma alternativa promissora, uma vez que, os dois processos ocorrem sem a necessidade de interrupção. Já com a gaseificação do *biochar*, após pirolisados de forma individual, apresentou um maior PCS e maior teor de carbono fixo, uma vez que, para os processos de gaseificação são extremamente importantes para a obtenção dos produtos. Portanto, os resíduos da mandioca estudados são potenciais fontes de energia alternativa e renovável, e podem ser convertidos em energia por meio da gaseificação com CO₂.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem A PROPESQ/UFPB 03/2020 Projeto PVK13605-2020 pelo apoio financeiro e a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ), termo de outorga 046/2021.

REFERÊNCIAS

ASTM. D3174-12 - **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal**, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e1755-01>>.

ASTM. D5865-13 - **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke**, 2013. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5865-13>>.

ASTM. E1755 - **Test Method for Ash in Biomass**, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e1755-01>>.

ASTM. E872 - **Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e0872>>.

BRASIL, Lei no 12.305 de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 20 ago. 2022.

BRAZ, C.E.M.; CRNKOVIC, P. M. Physical-chemical characterization of biomass samples for application in pyrolysis process. **Chemical Engineering Transactions**, v.37, 523 – 528, 2014

BRIDGWATER, A.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, 1-73, 2000

BROWN, R. C. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**. Ames, Iowa: Wiley, 2011.

CALIARI, Í. P.; BARBOSA, M. H. P.; FERREIRA, S. O.; TEÓFILO, R. F. Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. **Carbohydrate Polymers**, 158, p. 20–28, 2017.

CESAR, A. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. **Energy**. v. 60, p. 485-491,2013.

CHA, J.S.; PARK, S.H.; JUNG, S.C.; RYU, C.; JOEN, J.; SHIN, MC.; PARK, YK. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 40, 1- 15, 2016.

CHEN, T.; WU, J.; ZHANG, Z.; ZHU, M.; SUN, L.; WU, J.; ZHANG, D. Key thermal events during pyrolysis and CO₂–gasification of selected combustible solid wastes in a thermogravimetric analyser. **Fuel**, 137, 77-84, 2014.

CHUN, D.D. NI, D.; SIMSON, A. The effect of inherent inorganics and CO₂ co-pyrolysis on biochar production from biowastes and their gasification reactivity. **Biomass and Bioenergy**, v. 158, 106361, 2022

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GOMEZ, O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Unicamp, 2008.

CONSTANTINO, J. **Complementarity between renewable energy sources**, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/355412092_Complementarity_between_renewable_energy_sources

CRUZ, G.; RODRIGUES, A.L.P.; SILVA, D.F.; GOMES, W.C. Physical–chemical characterization and thermal behavior of cassava harvest waste for application in thermochemical processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, 3611-3622, 2021.

DA SILVA, J. D. O. et al. Characterization of Acerola (*Malpighia emarginata*) Industrial waste as raw material for thermochemical processes. **Waste Management**, v. 107, p. 143- 149, 2020.

UN Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database - **FAOSTAT**. Cassava production in 2020. Disponível em <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em julho de 2022.

GUPTA, A.; THENGANE, S.K.; MAHAJANI, S. Kinetics of pyrolysis and gasification of cotton stalk in the central parts of India. **Fuel**, 263, 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agro - Mandioca**. 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=destaques>. Acesso em janeiro de 2022.

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R. e KUSAKABE, K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**, 36 (1), 12-40, 2011.

KAUSHAL, P.; TYAGI, R. Advanced simulation of biomass gasification in a fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Renewable Energy**, 101, 629-636, 2017.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002a.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

PACIONI, T, R. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂: Estudo cinético**. 2013, 134 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

PAPADIS, E.; TSATSARONIS, G. Challenges in the decarbonization of the energy sector. **Energy**, v. 205, 2020. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544220311324>.

PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**, v. 44, p. 1067 – 1077, 2012.

SETHURAMAN, S. **Performance of a pilot scale biomass gasification and producer gas combustion system using feedstock with controlled nitrogen content**. 2010, 14 p. Dissertação (mestrado) - Iowa State University, 2010.

SIERADZKA, M.; MLONKA-MEDRALA, A.; MAGDZIARZ, A. Comprehensive investigation of the CO₂ gasification process of biomass wastes using TG-MS and lab-scale experimental research. **Fuel**, v.330, 125566, 2022.

SILVA, J.S.; MENDES, J.S.; CORREIA, J.A.C.; ROCHA, M.V.P.; MICOLI, L. Cashew apple bagasse as new feedstock for the hydrogen production using dark fermentation process. **Journal of Biotechnonology**, v.286, 71-78, 2018.

SHI, W.; BAI, J.; KONG, L.; LI, X.; CAO, J.; BAI, Z.; LI, W. The investigation and regulation of fusion characteristics of coal ash with high sulfur and basic oxides level for the slagging gasifier. **Fuel**, v. 311, 122574, 2022.

TRIPATHI, M.; SAHU, J.N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, 467 – 481, 2016.

TRIPATHI, N.; HILLS, C.D.; SINGH, R.S.; ATKINSON, C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. **Climate and atmospheric Science**, 35, 2019.

URNS, S. R. **Introdução à Combustão: conceitos e aplicações**. AMGH Editora, 3 ed. 2013.

VASSILEV S. V.; BAXTER D.; ANDERSEN L. K.; VASSILEVA C.G. An overview of the chemical composition of biomass, **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109004967>.