

Estudo da decomposição térmica da madeira do cafeeiro

Study of the thermal decomposition of coffee wood

DOI:10.34117/bjdv7n4-445

Recebimento dos originais: 16/03/2021

Aceitação para publicação: 16/04/2021

Thaina Gabrielle Nunes

Graduanda

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)
Campus Janaúba. Avenida Um, nº 4.050. Cidade Universitária, Janaúba/MG
E-mail: thaina_Gaby@hotmail.com

Matheus Jorge Santana Versiani

Graduado

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)
Campus Janaúba. Avenida Um, nº 4.050. Cidade Universitária, Janaúba/MG
E-mail: matheusversiani1@gmail.com

Fernanda Guerra Lima Medeiros Borsagli

Doutorado

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)
Campus Janaúba. Avenida Um, nº 4.050. Cidade Universitária, Janaúba/MG
E-mail: fernanda.borsagli@ufvjm.edu.br

Clara Lisseth Mendoza Martinez

Mestrado

Lappeenranta University of Technology (LUT) e Universidade Federal de Minas Gerais
(UFMG)
Lappeenranta University of Technology (LUT), Lappeenranta, Finland 53851
E-mail: clara.mendoza.martinez@gmail.com

Elém Patrícia Alves Rocha

Doutorado

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)
Campus Janaúba. Avenida Um, nº 4.050. Cidade Universitária, Janaúba/MG
E-mail: elem.rocha@ufvjm.edu.br

RESUMO

Considerando a necessidade de gestão adequada dos resíduos do cultivo e processamento do café, a energia presente na biomassa pode ser aproveitada através do processamento termoquímico do material para obtenção de produtos com maior valor energético ou matérias-primas químicas de valor agregado. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo estudar a decomposição termogravimétrica da madeira do cafeeiro em atmosferas inerte e oxidante, usando um DTG60H-SHIMADZU e aplicando as taxas de aquecimento de 10, 25 e 50 °C.min⁻¹. A decomposição térmica da madeira do cafeeiro apresentou diferentes etapas: (I) em nitrogênio, foram secagem, pirólise ativa e carbonização; (II) em ar, foram secagem, pirólise ativa oxidativa e combustão do carvão

formado na pirólise ativa oxidativa. Na análise em presença de ar, foi possível observar maiores taxas de reações, maior liberação de calor e baixa fração de material ao fim da análise. Os resultados obtidos contribuíram para uma melhor compreensão do comportamento de decomposição termoquímica da madeira do cafeeiro.

Palavras-chave: Biomassa, Pirólise, Análise termogravimétrica, Cafeeiro.

ABSTRACT

Considering the need for adequate management of the residues from coffee cultivation and processing, the energy present in the biomass can be harnessed through thermochemical processing of the material to obtain products with higher energy value or chemical raw materials of added value. In this sense, the present work aimed to study the thermogravimetric decomposition of coffee wood in inert and oxidizing atmospheres, using a DTG60H-SHIMADZU and applying the heating rates of 10, 25 and 50 oC.min⁻¹. The thermal decomposition of coffee wood showed different stages: (I) in nitrogen, were drying, active pyrolysis and carbonization; (II) in air, were drying, oxidative active pyrolysis and combustion of the char formed in the oxidative active pyrolysis. In the analysis in the presence of air, it was possible to observe higher rates of reactions, higher heat release and low fraction of material at the end of the analysis. The results obtained contributed to a better understanding of the thermochemical decomposition behavior of coffee wood.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, Thermogravimetric Analysis, Coffee Tree.

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia tornou-se cada vez mais importante devido ao aumento da demanda de energia, e a necessidade de diversificação da matriz energética para reduzir as emissões de gases responsáveis pelo aquecimento global (SANTOS, 2012). Nesse contexto, resíduos lignocelulósicos vêm ganhando força, pois são materiais de baixo custo, renováveis e capazes de armazenar grande quantidade de energia, além de grande abundância. Esses resíduos são normalmente obtidos a partir de atividades agrícolas e florestais possuindo alto potencial em aplicações energéticas e indústrias (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013). Entre as biomassas lignocelulósicas mais utilizadas como fonte de energia no Brasil estão: a madeira (produção de carvão vegetal), bagaço de cana (sua combustão gera calor e eletricidade na indústria sucroalcooleira) e licor preto (produção de calor e eletricidade na indústria de celulose) (CARDOSO, 2012; SILVA, 2012). No entanto, há diversas outras alternativas que podem ser utilizadas, como por exemplo a madeira do cafeeiro.

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e a quantidade de resíduos gerados pelas atividades agroindústrias são enormes (FORSTER-CARNEIRO

et al., 2013). De acordo a CONAB (2020), o café é um importante produto agrícola no Brasil e a safra brasileira de café em 2020, com safra recorde, indica a produção de 63,08 milhões de sacas de café beneficiadas, incremento de 27,9% sobre a produção de 2019. Além disso, a área destinada a essa produção foi aproximadamente em 1,88 milhão de hectares. A essa grande produção Brasileira de café gera um desperdício considerável durante o cultivo e processamento do fruto. Esses resíduos são normalmente descartados inadequadamente, causando problemas ambientais (POLIDORO et al., 2018).

Dependente das características dos resíduos das atividades de cultivo e processamento do café, a conversão de energia primária contida na biomassa em energias secundárias utilizáveis pode ser realizada por alguns caminhos: conversão termoquímica (produção de combustíveis ou energia), biodigestão (produção de gás combustível), fermentação (produção de etanol) e tecnologias de produção de biodiesel. A composição química do resíduo pode variar dependendo do tipo de material (polpa, casca, pergaminho, mucilagem, madeira ou folha) (BRUM, 2007; MARTINEZ, 2017). Para resíduos do processamento, que normalmente, apresentam alto teor de umidade e alto conteúdo hemicelulósico, os pesquisadores sugerem a conversão dos resíduos em biodiesel e biogás (MUSSATO et al., 2011). Segundo Martinez et al. (2019), as biomassas residuais do cultivo do café podem ser classificadas como matéria-prima lignocelulósica adequada para processos de conversão termoquímica, com destaque para a madeira do arbusto de café, a qual possui alta densidade ($>500 \text{ kg m}^{-3}$), baixo teor de cinzas ($<4,5 \%$) e alto poder calorífico ($> 19 \text{ MJ kg}^{-1}$).

Considerando a necessidade de gestão adequada dos resíduos do cultivo e processamento do café, a pirólise dos materiais lignocelulósicos é uma alternativa muito atrativa, pois possui a capacidade de converter os resíduos em produtos com maior valor energético ou matérias-primas químicas de valor agregado. No entanto, além de conhecer a composição química dos resíduos, é importante o conhecimento do comportamento termoquímico do material.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo estudar a decomposição termogravimétrica da madeira do cafeeiro (*Coffea Arabica L*) em atmosfera inerte e oxidante para melhor compreensão de variáveis associadas ao processamento termoquímico do material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A madeira do cafeeiro (*Coffea Arabica L.* com cerca de 11 anos de crescimento) foi coletada no município de Paula Cândido, em Minas Gerais, Brasil. Uma vez coletadas, as amostras com densidade básica média de $598,7 \text{ Kg.m}^{-3}$ foram picadas em um triturador modelo TNF 2660 da marca Lippel®. Para tal, foi utilizado peneiras da série Tyler, selecionando partículas inferiores a 0,4 mm para as análises termogravimétricas.

O comportamento termogravimétrico (TG, DTG, DTA) da amostra foi estudado em atmosfera inerte (N_2) e oxidante (Ar) usando um DTG60H-SHIMADZU, usando taxas de aquecimento de 10, 25 e $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, e fluxo de gás de 30 ml.min^{-1} na faixa de temperatura desde ambiente à $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise termogravimétrica é um dos principais métodos aplicados para compreender a decomposição térmica dos compostos lignocelulósicos do material e sua estabilidade. Nas figuras 1 e 2 estão representadas curvas termogravimétricas (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG), respectivamente. As curvas termogravimétricas (TG), obtidas usando as taxas de aquecimento de 10, 25 e $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, representam a perda de massa da amostra, em porcentagem, em função da temperatura ($^\circ\text{C}$). As curvas DTG correspondem a variação da massa da amostra em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

Nas duas atmosferas (inerte e oxidante) e diferentes taxas de aquecimento, a primeira fase de perda de massa ocorre abaixo da temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$, associada a perda de água pela amostra. Após o período de desumidificação, é iniciada a decomposição dos componentes lignocelulósicos das amostras (em temperatura superior a $230 \text{ }^\circ\text{C}$), chamada de pirólise ativa (ROCHA et al., 2015). Na região de pirólise ativa, há dois picos observados e relacionados, principalmente, à decomposição da hemicelulose e celulose (ROWELL et. al., 2005; ROCHA et al., 2017 e HU et al., 2016). E ainda para a DTG em atmosfera de nitrogênio, o último estágio (temperatura superior aproximada de $400 \text{ }^\circ\text{C}$), chamada de pirólise passiva (ROCHA et al., 2015), é observada a decomposição da lignina sem picos característicos. No fim da pirolise é observada uma fração residual, constituída do material sólido carbonizado e cinzas (BASU, 2010). Logo, para DTG em atmosfera inerte é possível destacar três regiões: secagem, pirólise ativa e pirólise passiva. No entanto, na atmosfera oxidante os diferentes estágios de decomposição ocorreram em temperaturas mais baixas que a decomposição na atmosfera

de nitrogênio, pois ocorre aumento da velocidade de decomposição do material associado as reações com o oxigênio disponível no meio. Além disso, na presença de ar, acima da temperatura que define a etapa de pirólise ativa oxidativa é observada um pico adicional, entre 450 e 550 °C, associado à combustão do carvão formado durante a pirólise ativa e do material lignocelulósico não degradado (SANTOS et al, 2020). Portanto, para DTG em atmosfera oxidante, é possível observar as regiões: secagem, pirólise ativa oxidativa e combustão.

Figura 1. Análise termogravimétrica (TG) da madeira do cafeeiro em atmosfera inerte (linhas contínuas) e oxidante (linhas pontilhadas).

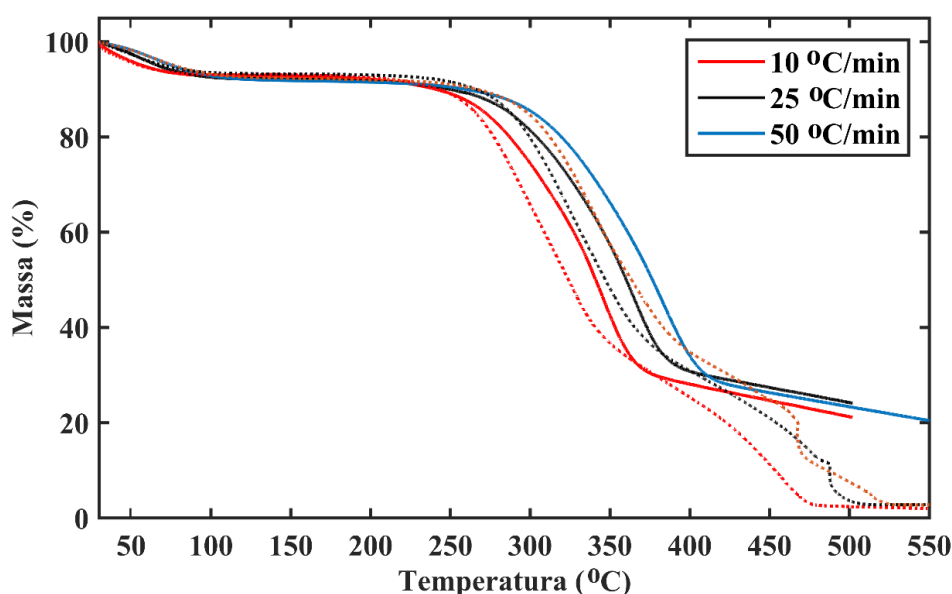
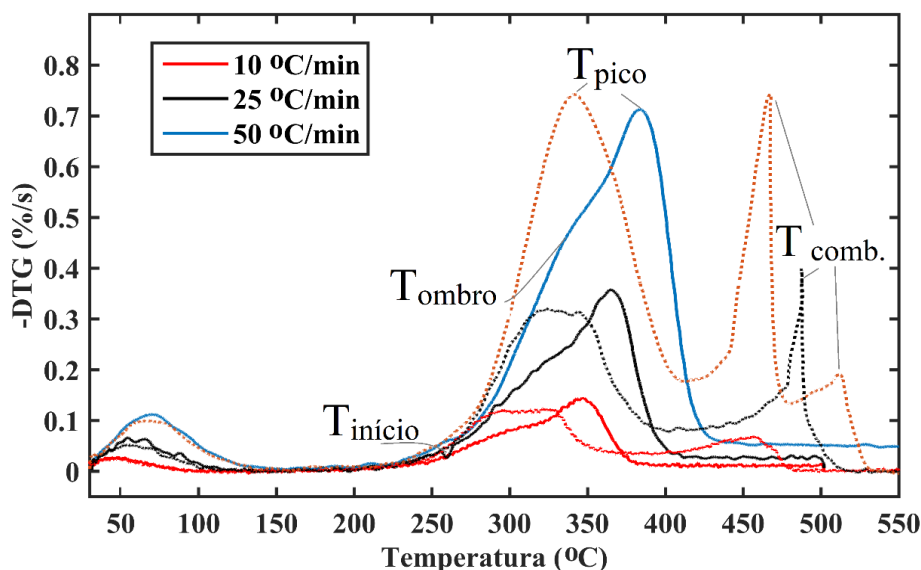


Figura 2. Análise termogravimétrica diferencial (DTG) da madeira do cafeeiro em atmosfera inerte (linhas contínuas) e oxidante (linhas pontilhadas).



Considerando as curvas obtidas nas análises termogravimétricas (figuras 1 e 2), alguns pontos característicos podem ser identificados:

- $T_{início}$ é a temperatura de início da pirólise ativa.
- $(-dX/dt)_{ombro}$ e T_{ombro} são, respectivamente, o valor máximo da taxa de decomposição das hemiceluloses e temperatura correspondente. Esses valores estão associados ao ombro característico da pirólise ativa de materiais lignocelulósicos.
- $(-dX/dt)_{pico}$ e T_{pico} são, respectivamente, o valor máximo da taxa de perda de massa e da temperatura correspondente durante as pirólises ativas.
- T_{offset} e X_{offset} são, respectivamente, a temperatura de pirólise e a fração de material na balança no fim da pirólise ativa.
- $(-dX/dt)_{comb}$ e T_{comb} são, respectivamente, os valores máximos da taxa de conversão e temperatura correspondente a etapa de combustão do material carbonáceo.
- X_{550} é a fração de material na balança na temperatura de 550 °C.

Tabela 1. Pontos característicos da análise termogravimétrica da madeira do cafeeiro.

Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Atmosfera inerte (N ₂)			Atmosfera oxidativa (Ar)		
	10	25	50	10	25	50
$T_{inicial}$	233	224	223	233	224	223
$(-dX/dt)_{ombro}$ (% s ⁻¹)	0.08	0.19	0.5	-	-	-
T_{ombro}	298	313.8	345	-	-	-
X_{ombro} (%)	75	76.5	68,7	-	-	-
$(-dX/dt)_{pico}$ (% s ⁻¹)	0.14	0.36	0.71	0.12	0.31	0.74
T_{pico}	347	364.7	383.1	312	328	340.3
X_{pico} (%)	44.9	46.9	45.1	57.9	62.3	64.9
T_{offset}	381	404.8	434.4	-	-	-
X_{offset} (%)	29.4	30.16	27	-	-	-
$T_{comb.}$	-	-	-	455.8	487.4	468
$(-dX/dt)_{comb.}$ (% s ⁻¹)	-	-	-	0.07	0.39	0.73
X_{550} (%)	19.5	21	20.4	1.99	2.75	2.75

Na fase de secagem, para todos os testes, observou-se perda de massa média de 6 % e não foi observada influência da atmosfera nessa fase. Além disso, conforme tabela 1, a pirólise ativa inicia em aproximadamente 223,5 °C e não foram observadas diferenças

no início da pirólise ativa alterando as taxas de aquecimento e atmosfera de decomposição. No entanto, percebe-se que as temperaturas características, T_{ombro} e T_{pico} , apresentaram maiores valores à medida que a taxa de aquecimento aumenta. Esse resultado nos mostra que é preciso um tempo para acontecer a transferência de calor da superfície para o interior da biomassa e da mesma forma para a liberação de voláteis do interior para a superfície da partícula (BASU,2010). Portanto, o processo de pirólise pode exibir um atraso de temperatura com o aumento da taxa de aquecimento. Farias et al. (2020), ao aplicar diferentes taxas de aquecimento em biomassa amazônica in natura e torrada, também observaram as limitações de transferência de calor com o aumento da taxa de aquecimento.

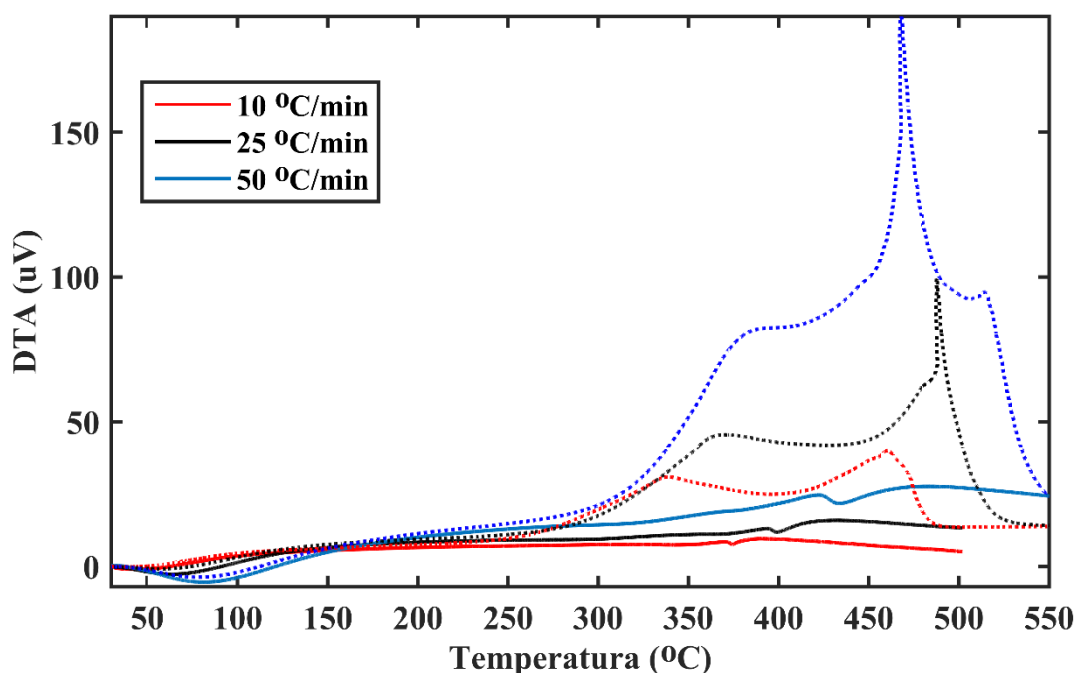
Entre T_{inicial} e T_{pico} , verifica-se perdas de massa de aproximadamente 43,4% e 32,6 % para os testes em atmosferas inerte e oxidante, respectivamente. Para atmosfera inerte, após T_{pico} a taxa de decomposição diminui continuamente até a finalização da pirólise ativa, registrando perda de massa média durante a pirólise ativa de 62 %. Nota-se que na degradação térmica oxidativa, a maior perda de peso ocorre na etapa de pirólise ativa oxidativa (59 %) e menor que a perda de massa registrada para a pirólise ativa em atmosfera inerte. Ainda para atmosfera oxidante, a massa residual a 550 °C apresentou alteração entre 1,99 e 2,75%, valor correspondente à matéria mineral (cinzas) da biomassa (ROCHA et al.,2015; BASU,2010). Contudo, na atmosfera de nitrogênio, em temperaturas acima de 550 °C, a massa residual encontrada foi maior (cerca de 20% em massa para as espécies estudadas). Essa ocorrência se deve ao carvão que foi formado e não o queimado após a pirólise das amostras. Além disso, observou-se que quanto maior a taxa de aquecimento, maior a massa remanescente final da análise em atmosfera inerte. Em outras palavras, diminuindo a taxa de aquecimento, o tempo de reação é aumentado, permitindo a ocorrência de mais reações, aumentando a produção de substâncias voláteis e, portanto, maior decomposição da biomassa (SANTOS et al.,2020).

A figura 3 mostra as curvas obtidas pela análise térmica diferencial (DTA). As curvas da DTA permitiram conhecer os perfis dos processos entálpicos (exo e endotérmicos) em função do aumento da temperatura e esses estágios estão relacionados aos processos de degradação dos materiais que constituem essas amostras. Para as duas atmosferas, observa-se um evento endotérmico em temperatura inferior a 140 °C que está associado à perda de umidade da amostra.

Na atmosfera inerte, no início da pirólise ativa é possível observar região endotérmica. Todavia, aumentando a temperatura é observada a predominância de

eventos exotérmicos para ambas atmosferas estudadas. Além disso, em função da resistência a transferência de calor é possível ver que quando a taxa da pirólise é maior, os picos são mais altos e as temperaturas são maiores. Além disso, na presença de oxigênio ocorre maior intensidade dos picos exotérmicos, associadas as reações de combustão da biomassa e do carvão.

Figura 3. Curvas obtidas na análise térmica diferencial em atmosfera inerte (curvas contínuas) e atmosfera oxidativa (curvas pontilhadas).



4 CONCLUSÃO

A análise termogravimétrica é uma ferramenta importante para estudar a conversão térmica da biomassa em diferentes atmosferas. Dessa forma, a decomposição térmica da madeira do cafeeiro apresentou diferentes etapas nas duas atmosferas analisadas: (I) em nitrogênio, detectou-se secagem, pirólise ativa (desvolatilização) e pirólise passiva (carbonização); (II) em ar, percebeu-se secagem, pirólise ativa oxidativa (desvolatilização com reações de combustão) e combustão do carvão formado. Pelas análises de TG, DTG e DTA para a madeira do cafeeiro foi possível observar atraso térmico devido à resistência a transferência de calor da biomassa. Na análise em presença de ar, foi possível observar maiores taxas de reação, maior liberação de calor na decomposição e baixa fração de material ao fim da análise, mostrando o predomínio de reações de combustão na atmosfera oxidante. Os resultados contribuem para a melhor

compreensão dos processos de conversão térmica de biomassas lignocelulósicas, em especial da madeira do cafeeiro, contribuindo para avaliar o seu potencial como bioenergia.

REFERÊNCIAS

- BASU, Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis. **Design Prático**, p. 376, 2010.
- BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café ara produção de novos materiais**. 2007.152p.Dissertação(Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2007.
- BRUNDLE, C. R., E. Jr, C. A., W., S. **Encyclopedia of Materials Characterization**. BUTTERWORTH-HEINEMANN, London, 1992.
- CARDOSO, Bruno Monteiro. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. 2012. 112 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- CONAB - Companhia Nacional De Abastecimento. **Safra Brasileira de Café. 2020**. disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe> >. acesso em: 31/03/2021
- FARIAS, B. M.; GRUERRA, D. R. da S.; MACHADO, L. F. G.; SANTOS, F. H. B. dos S . **Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria**. Brazilian Journal of Development, v.6, n.7, p. 49400-49418, 2020.
- FORSTER-CARNEIRO, T; BERNI, M.D.; DORILEO, M.A.; ROSTAGNO, M. A. **Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil**. Resources, Conservation and Recycling, v. 77, p. 78–88, 2013.
- HU, M. et al. **Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method**. Energy Conversion and Management, 118, p. 1 - 11, 2016.
- MARTINEZ, C. L. M.; ROCHA, E.P.A.; CARNEIRO, A.C. O.; GOMES, F. J.B.; BATALHA, L.A.R.; VAKKILAINEN,E.; CARDOSO, M. **Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes**. Biomass and Bioenergy, v. 120, p. 68-76,2019.
- MARTINEZ, Clara Lisseth Mendoza. **Characterization of residual biomasses from the coffee production chain for energy purposes**. 2017.76p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- MUSSATTO, S. I. CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, C.; TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 368–374, 2011.
- POLIDORO, A. S.; SCAPIN, E.; LAZZARI, Eliane L.; SILVA, A. N.; SANTOS, A. L. dos; CAMARÃO, E. B.; JACQUES, R. A. **Valorization of coffee silverskin industrial waste by pyrolysis: From optimization of bio-oil production to chemical characterization by GC × GC/qMS**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ,v. 129, p. 43-52, 2018.

ROCHA, E. P. A.; GOMES, F. J. B.; SERMYAGINA, E. S.; CARDOSO, M.; COLODETTE, J. L. C. **Analysis of Brazilian Biomass Focusing on Thermochemical Conversion for Energy Production.** *Energy & fuels*, v. 29, p. 1-10, 31 jul. 2020.

ROCHA, E. P. A.; SERMYAGINA, E. S.; VAKKILAINEN, E. ; COLODETTE, J.L.C.; DE OLIVEIRA, I. M. ; CARDOSO, M. **Kinetics of pyrolysis of some biomasses widely available in Brazil.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. nd, p. 1-10, 2017.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry.** In: *Handbook of wood chemistry and wood composites.* Rowell, R. M (ed.) Boca Raton, Flórida: CRC, 2005.

SANTOS, C. M. S; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, E. P. A.; FRANCA, A. S. Thermal conversion of defective coffee beans for energy purposes: Characterization and kinetic modeling. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1275-1291, 31 jul. 2020.

SANTOS, F. A. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** *Química nova*, Viçosa, MG, p. 1-7, 13 jan. 2012.

SILVA, João Paulo da. **Caracterização da Casca de Café (Coffea Arábica, L) in natura, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado.** 2012. Dissertação (Mestrado) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, [S. l.], 2012.