

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS PUROS E MISTURAS BINÁRIAS

THALYNE A. F. ROCHA^{1*}, GUILHERME H. A. PINTO¹, JOSÉ T. FREIRE¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: rochathalyne@ufscar.br

RESUMO - Neste trabalho foi analisada a decomposição térmica de resíduos orgânicos puros: borra de café, bagaço de cana e bagaço de laranja e em misturas binárias: 50% borra de café – 50% bagaço de laranja e 50% borra de café – 50% bagaço de cana. Tendo como finalidade analisar o comportamento de queima dos resíduos individuais e verificar se há interações físico-químicas entre eles durante a decomposição térmica oxidativa. Foi observado que o bagaço de cana e a borra de café puros tem maior velocidade de reação, enquanto o bagaço de laranja tem maior velocidade na região de queima propriamente dita. Para as misturas binárias foram verificadas interações físico-químicas entre os resíduos de borra de café e bagaço de laranja na região queima. No entanto, essa mesma interação não foi verificada com tanta expressividade para a mistura de borra de café e bagaço de cana.

INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores mundiais de diversas culturas agrícolas, entre elas a cana de açúcar, o café e a laranja. Cada um desses commodities tem processamentos industriais diferentes associados à produtos finais distintos.

A cana de açúcar tem como principais finalidades a produção de açúcar e álcool, tendo como resíduo lignocelulósico o bagaço de cana. O bagaço de cana já é totalmente integrado ao processo de cogeração de energia nas indústrias sucroalcooleiras, que tem como consequência a autossuficiência energética dessas usinas. Já o grão do café depois do beneficiamento e o processamento tem dois principais destinos: os lares e as cafeterias, onde a bebida é produzida direto para o consumo, e a indústria do café solúvel. Em ambos os destinos, o principal resíduo gerado é a borra de café, que tem caráter tóxico e difícil descarte, devido à sua alta carga de compostos orgânicos (Mussatto *et al.*, 2011). Apesar do alto poder calorífico da borra de café e da sua composição lignocelulósica, o

processo de cogeração de energia a partir deste resíduo ainda não é está tão estabelecido quanto o da cana-de-açúcar. E estudos recentes do reaproveitamento da borra de café como para fabricação de pellets combustíveis, fermentação e formas alternativas de utilização são encontrados na literatura (Kang *et al.*, 2017; Stylianou *et al.*, 2018). A laranja, por sua vez, é matéria-prima da indústria dos sucos em caixa que gera como resíduo o bagaço de laranja. Esse resíduo é bastante heterogêneo e é constituído por basicamente por partes da casca, da poupa e dos caroços triturados (Barbosa *et al.*, 2020). Também é um resíduo de difícil descarte em aterros e é geralmente reaproveitado como ração animal. Por ser um resíduo lignocelulósico, possui características energéticas promissoras.

Investigações recentes têm analisado a produção de combustíveis sólidos de borra de café pura e misturas com outras biomassas. Lisowski *et al.* (2019) observaram que combustíveis sólidos produzidos a partir de borra pura apresentam da boa resistência mecânica e alto poder calorífico, quando comparado com outras biomassas puras.

Limousy *et al.* (2013) ao avaliarem mistura borra/serragem obtiveram maior recuperação de energia e menores emissões de particulado em ensaios de combustão do que os dois combustíveis das biomassas individuais. Isto acontece provavelmente pela estrutura mais heterogênea da mistura borra/serragem e por interações mútuas geradas entre componentes (Jeguirim *et al.*, 2014). Ademais, Allesina *et al.* (2017) reportaram um aumento de 37,7% para 41,2% da eficiência de combustão em caldeira quando são utilizadas misturas borra/serragem, ao invés de serragem pura.

Diante dos resultados promissores apontados para os combustíveis sólidos de misturas de borra/serragem, e da grande disponibilidade dos resíduos de bagaço de cana e laranja no Brasil, esse trabalho se propõe a avaliar a partir de gráficos de decomposição térmica a interação do resíduo da borra de café com bagaço de cana e laranja em atmosfera oxidativa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A borra de café foi recolhida da máquina de café do DEQ/UFSCar e imediatamente seca em estufa convencional a 105°C por 24h. Depois de seca, a borra foi separada em frações granulométricas em peneiras vibratórias e a fração que corresponde ao diâmetro médio de partícula de 400 µm foi usada neste trabalho.

O bagaço de cana foi armazenado em sacos plásticos fechados sem nenhum pré-tratamento. Para as análises térmicas foram utilizadas apenas as frações de partículas com diâmetros médios inferiores a 1000µm.

O bagaço da laranja Pêra, *Citrus sinensis*, foi obtido a partir da extração do seu suco em um extrator de frutas *Mondial Turbo 250W*, restando somente sua casca, sementes e fiapos. O bagaço foi triturado em um liquidificador industrial, modelo Metalúrgica 7000 *Light*, antes de ser submetido à secagem em uma estufa com circulação e renovação de ar a 105 °C por um período de 24 horas. A biomassa seca foi novamente triturada em um moinho de facas para reduzir seu tamanho.

Análises termogravimétricas

A avaliação da decomposição térmica dos resíduos foi realizada em uma termobalança TA Instruments modelo SDT Q600 V20.9. Amostras com uma massa inicial de aproximadamente 9,0 mg foram submetidas a um aumento constante de temperatura a uma taxa de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 900 °C. Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera oxidante, com a alimentação de uma vazão de 30 mL/min de ar sintético. Foi monitorada a massa da amostra ao longo dos experimentos, sendo obtidas os perfis para a análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria diferencial (DrTGA). A TGA representa a variação da razão entre a massa da amostra no instante t e a massa inicial da amostra, X . A DrTGA representa a variação da razão X em um intervalo de tempo, sendo a DrTGA considerada a derivada da TGA.

Foram avaliadas cinco amostras diferentes de biomassa, a borra de café pura, o bagaço de cana puro, o bagaço de laranja puro e duas misturas binárias de resíduos, uma com 50% em massa de borra de café e 50% de bagaço de cana e uma segunda mistura com 50% de borra de café e 50% de bagaço de laranja.

Parâmetros teóricos

A umidade foi calculada como a massa perdida entre a temperatura inicial da amostra e a temperatura final do estágio de secagem (Crelling *et al.*,1992). E a porcentagem de cinzas foi calculada como sendo a porcentagem da massa remanescente da amostra em relação a massa inicial a temperatura de 800°C (Crelling *et al.*,1992).

Análise teórica das misturas binárias

Para as misturas binárias foi feita a comparação da curva de DrTGA obtida experimentalmente na termobalança com resultados obtidos numericamente considerando uma mistura ideal dos resíduos, sendo esta curva considerada a DrTGA teórica. Para a determinação da DrTGA teórica foram utilizadas as curvas de cada um dos três resíduos individualmente. A DrTGA teórica para a mistura de borra de café com bagaço de cana foi determinada através da Equação 1 enquanto a DrTGA teórica para a mistura de

borra de café e bagaço de laranja foi determinada através da Equação 2.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{borra/cana} = 0,5 \left(\frac{dX}{dt}\right)_{borra} + 0,5 \left(\frac{dX}{dt}\right)_{cana} \quad (1)$$

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{borra/laranja} = 0,5 \left(\frac{dX}{dt}\right)_{borra} + 0,5 \left(\frac{dX}{dt}\right)_{laranja} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resíduos Puros

As curvas de perda de massa (TGA) e taxa de perda de massa (DrTGA) em função da temperatura, à taxa de aquecimento de 10°C/min para amostra de borra de café (BB), bagaço de laranja (BL) e bagaço de cana (BC) são apresentadas nas Figuras 1 e 2. Para todos os resíduos foram observados tanto nos gráficos de TGA quanto de DrTGA 4 estágios de perda de massa: um de evaporação da umidade, dois de devolatilização oxidativa dos componentes e o último atribuído à combustão do carvão formado. Pôde-se observar que a BB e o BL foram completamente consumidos na cinética de degradação térmica, enquanto que o BC apresentou matéria residual, não consumida após 600°C.

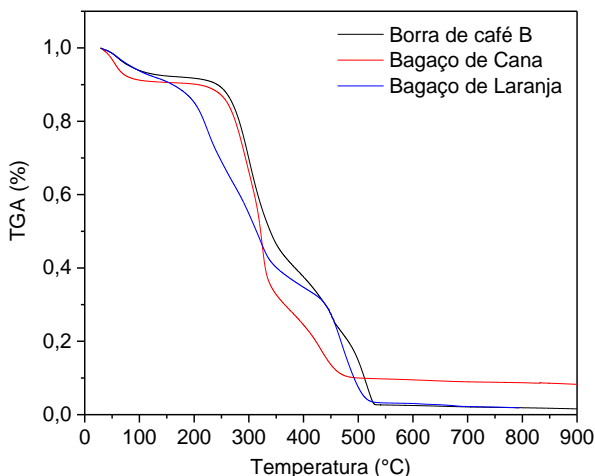


Figura 1: (a) perfil da TGA para amostras de borra de café (BB), bagaço de laranja (BL) e bagaço de cana (BC) em atmosfera oxidativa a taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os intervalos de temperatura referentes a cada estágio para os três resíduos são apresentados na Tabela 1. O estágio I é

atribuído à volatilização das moléculas leves e principalmente a evaporação da água, associado ao primeiro pico da curva de DrTGA para os três resíduos. Neste intervalo houve uma perda de massa da amostra de aproximadamente 7,84% para a borra de café, 7,96% para o bagaço de laranja e 9,40% para o bagaço de cana, que pode ser adotado como a umidade contida no material. Vale ressaltar que o bagaço de cana apresentou maior umidade entre as amostras por ter sido o único resíduo que não foi seco em estufa antes da análise de TG.

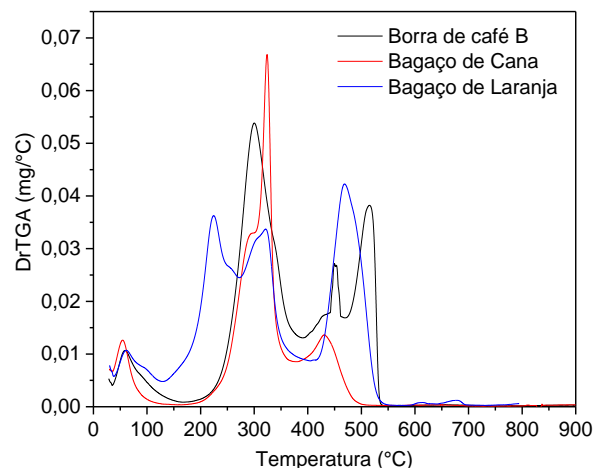


Figura 2: Perfil DrTGA para amostras de borra de café (BB), bagaço de laranja (BL) e bagaço de cana (BC) em atmosfera oxidativa a taxa de aquecimento de 10°C/min.

O estágio II encontra-se na faixa de 128-167°C até 271-390°C, analisando os três resíduos simultaneamente. Neste estágio, inicia-se a degradação térmica dos principais componentes destas biomassas: hemicelulose, celulose e lignina. O pico máximo deste estágio varia conforme o resíduo em questão. No entanto, vale ressaltar o primeiro pico da degradação da hemicelulose é 251°C e celulose 296°C quando analisada a decomposição térmica desses materiais isoladamente (Órfão *et al.*, 1999). Observa-se então que a decomposição desses materiais apareceu nas faixas de temperaturas esperadas. Neste estágio também há o início da leve devolatilização da lignina a partir de aproximadamente 186°C (Vamvuka; Sfakiotakis, 2011). Em seguida, tem-se o estágio III, onde a degradação térmica simultânea de lignina e da hemicelulose são completadas (Órfão *et al.*, 1999).

Tabela 1: Intervalos de temperatura de cada estágio do processo de combustão e porcentagem de umidade e cinzas calculados

	Estágio I	Estágio II	Estágio III	Estágio IV	Umidade	Cinzas
	Secagem (°C)	Devolatilização (°C)	Devolatilização (°C)	Combustão (°C)	% (b.u)	%
Borra de café	38-167	167-390	390-471	471-541	7,84	1,88
Bagaço de laranja	38-128	128-271	271-408	408-552	7,96	1,85
Bagaço de cana	38-150	150-380		380-543	9,40	8,70

O estágio IV, por sua vez, estaria associado à combustão propriamente dita do carvão formado após as etapas anteriores. Este fenômeno ocorreu entre 380-552°C. Após esse pico, a massa remanescente passou por um processo de combustão residual, leve e gradual, que se estende até 800°C. O conteúdo de cinzas foi de aproximadamente de 1,8% para o BB e BL, essa baixa porcentagem significa a queima praticamente completa do material. Como analisado na curva de TGA, o BC apresentou 8,70% de massa residual remanescente após a queima.

Observou-se que para a região de devolatilização (estágios II e III) as reações de quebra das moléculas ocorreram mais rapidamente para o bagaço de cana, borra de café e bagaço de laranja, nessa ordem. Já na região de combustão (estágio IV) as taxas de reação se dão: bagaço de laranja, borra de café e bagaço de cana. O bagaço de cana, por ter melhor desempenho na região de devolatilização, chegou com menos massa disponível para queima na região de combustão, provavelmente por isso são as taxas de reação nesta região são menores. Por outro lado, o bagaço de laranja apresentou comportamento inverso, tendo menor desempenho nas regiões de devolatilização, chegando à região de combustão com mais massa disponível para queima, obtendo então nessa região maiores taxas de reação. Por sua vez, a borra de café apresentou comportamento intermediário entre os dois outros resíduos nas três regiões.

Misturas: Borra de café – Bagaço de laranja

A Figura 3 apresenta os resultados para a termogravimetria diferencial experimental e teórico, ou calculado, para a mistura binária de 50% de borra de café e 50% de bagaço de laranja, juntamente com as curvas de DrTGA

para os dois resíduos individualmente. Através destes resultados, pôde-se observar a influência de cada um dos componentes sobre a decomposição térmica da mistura, bem como as interações físico-químicas entre os resíduos.

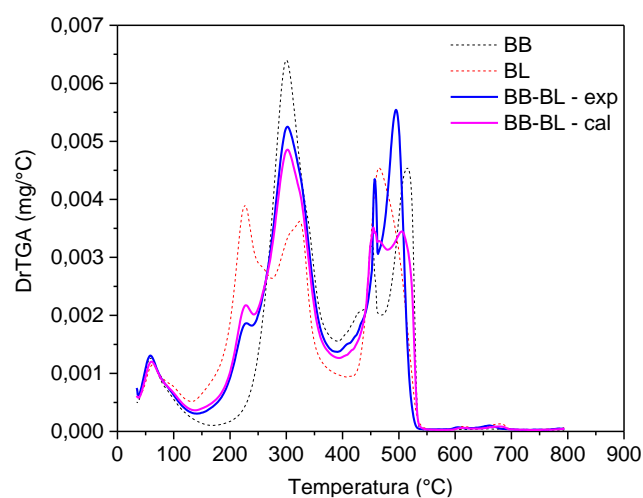


Figura 3: (a) perfil da TGA para amostras de borra de café (BB), bagaço de laranja (BL) e bagaço de cana (BC) em atmosfera oxidativa a taxa de aquecimento de 10°C/min.

No primeiro estágio da decomposição térmica, a secagem, pôde-se observar que os dois resíduos apresentaram comportamento semelhante, juntamente com o experimental e calculado para a mistura. Nos estágios II, III e IV, pôde-se observar que a decomposição térmica da mistura binária foi influenciada por cada um dos resíduos. Foi observado pico bastante acentuado com início a aproximadamente 150 °C e um término a aproximadamente 400°C, correspondente ao Estágio II da decomposição térmica da mistura. O início desta etapa de devolatilização se deu a uma temperatura superior ao bagaço de laranja (128 °C) e inferior à borra de café (167 °C) devido ao primeiro pico na decomposição da hemicelulose e pela presença de lignina no primeiro resíduo. A presença destes materiais

pôde ser identificada através de uma pequena perturbação a aproximadamente 225 °C, influenciado por um pico acentuado na mesma temperatura para a decomposição do bagaço de laranja puro. No ponto de máximo para a devolatilização, observou-se uma maior influência da presença da borra de café, cuja decomposição apresentou um pico acentuado a 300 °C. Estes resultados indicariam que a primeira etapa da devolatilização da borra de café apresentou uma influência mais significativa sobre a mistura em comparação à segunda etapa de devolatilização do bagaço de laranja, provavelmente pela grande presença de celulose.

No primeiro período da devolatilização da mistura, observou-se que a DrTGA experimental e a DrTGA teórica apresentaram comportamentos semelhantes, com pequenas diferenças entre si. O ponto de máximo foi mais acentuado para o experimental em comparação ao calculado, enquanto a perturbação provocada pelo estágio II da decomposição do bagaço de laranja foi mais perceptível para a curva calculada. Estes resultados indicaram que houve uma pequena interação físico-química entre os resíduos.

O estágio III da decomposição térmica da mistura entre bagaço de laranja e borra se deu em temperaturas entre 390 e 460 °C. Foi identificado que este estágio foi influenciado principalmente pela combustão do bagaço da laranja, que apresentou um aumento acentuado nesta faixa de temperatura com um ponto de máximo em 460 °C. No entanto, o fim devolatilização da lignina e da hemicelulose presentes na borra de café provocou uma queda acentuada na taxa de decomposição térmica da mistura, tão logo esta tenha alcançado seu valor máximo para esta etapa. O pico apresentado para a DrTGA experimental neste estágio foi mais acentuado e correspondia a uma faixa menor de temperaturas em comparação à DrTGA teórico, indicando uma interação físico-química entre os resíduos.

O estágio IV da decomposição térmica da mistura, em que ocorre a combustão do material, foi observado na faixa de temperaturas entre 460 °C e 525 °C. Nesta etapa foi observada a maior taxa de decomposição térmica da mistura ao longo de todo o processo,

havendo a combustão completa da borra de café e do restante do bagaço de laranja, uma vez que o seu máximo foi alcançado em 460 °C. Na combustão foi observada a maior influência das interações físico-químicas entre a borra de café e o bagaço de laranja, uma vez o pico foi mais acentuado em comparação com o comportamento da DrTGA de cada um dos resíduos puros. Ao misturar a borra de café e o bagaço de laranja, o processo de combustão se tornaria mais eficiente, uma vez que o término do processo ocorreu a uma temperatura inferior. Ademais, a interação entre os resíduos não afetou o teor de cinzas, 1,86%.

Misturas Borra de café – Bagaço de Cana

A Figura 4 apresenta os resultados para a termogravimetria diferencial experimental e teórico para a mistura binária de 50% de borra de café e 50% de bagaço de cana, juntamente com as curvas de DrTGA para os dois resíduos puros.

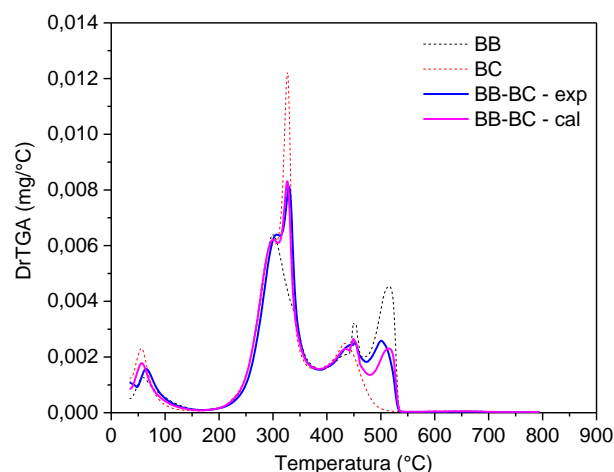


Figura 4: (a) perfil da TGA para amostras de borra de café (BB), bagaço de laranja (BL) e bagaço de cana (BC) em atmosfera oxidativa a taxa de aquecimento de 10°C/min.

No estágio I da decomposição térmica, secagem do material, houve uma pequena diferença entre os comportamentos experimental e teórico devido à maior umidade inicial do bagaço de cana. O estágio II, onde ocorre a devolatilização dos principais componentes da mistura, se encontra na faixa de temperaturas de 160 a 375 °C. Até uma temperatura de 300 °C, tanto o comportamento da DrTGA do bagaço de cana e da borra de café puros quanto o comportamento para a mistura binária foram semelhantes. No entanto, a partir

desta temperatura, o formato da DrTGA dos resíduos apresentou diferenças entre si, enquanto para a borra de café foi observada a diminuição na taxa de decomposição térmica, para o bagaço de laranja um aumento foi observado. Estas diferenças foram responsáveis por um pico menos pronunciado em 325 °C para a mistura binária.

O estágio III, ou segunda etapa da devolatilização, da mistura binária dos resíduos ocorreu entre as temperaturas de 375 a 475 °C. Nesta etapa da decomposição térmica, o pico da curva DrTGA da mistura é pouco pronunciado, uma vez que a devolatilização da borra de café acontece principalmente em temperaturas menores. Ademais, nesta faixa de temperaturas acontece a combustão do bagaço de cana, cujo pico também seria pouco pronunciado. No estágio IV, que corresponde à combustão do resíduo e se situa na faixa de temperaturas de 475 a 540 °C, pôde-se observar que também houve um pico pouco pronunciado na curva de DrTGA. Isso ocorreu, principalmente, pois nesta faixa de temperaturas o bagaço de cana já fora completamente decomposto, restando somente o carvão da borra de café. O teor de cinzas da mistura após a combustão foi de 6,75%.

Para a mistura binária de borra de café e bagaço de cana, pôde-se observar uma proximidade entre as curvas de DrTGA experimental e teórica, com exceção do estágio IV, onde as taxas de decomposição obtidas experimentalmente foram superiores às calculadas a partir da decomposição térmica dos resíduos puros. Este seria um indicativo de que as interações físico-químicas entre a borra e bagaço afetaram somente a combustão da mistura, tendo pouca influência nas etapas de secagem e devolatilização.

CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho mostraram, por meio análises termogravimétricas, o comportamento de queima da borra de café, do bagaço de cana e do bagaço de laranja e indicaram seu potencial energético. Observou-se que, para os resíduos puros na região de devolatilização o bagaço de cana e a borra de café tiveram maior velocidade de reação, enquanto a do bagaço de laranja foi maior na

região de queima propriamente dita. Para as misturas BB/BL foi identificada melhor desempenho na região de queima, esse desempenho foi maior inclusive do que o resultado teórico esperado, indicando que houveram interações físico-químicas entre constituintes dos dois resíduos. Já para a mistura BB/BC os resultados teóricos do desempenho de queima foram muito próximos do experimental, o que indica que não houve uma interação sinérgica entre os constituintes dos materiais, de forma que a queima da mistura estaria ocorrendo como queima simultânea dos dois materiais puros.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES/PROEX) – Código de Financiamento 001.

NOMENCLATURA

BB	Borra de café	
BC	Bagaço de cana	
BL	Bagaço de laranja	
TGA	Análise termogravimétrica	
DrTGA	Termogravimetria diferencial	
X	Fração mássica	kg/kg
t	Tempo	s

REFERÊNCIAS

- ALLESINA, G., PEDRAZZI, S., ALLEGRETTI, F., TARTARINI, P. (2017). Spent coffee grounds as heat source for coffee roasting plants: Experimental validation and case study. *Applied Thermal Engineering*, v. 126, p. 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.202>
- BARBOSA, A. M., ROCHA, T. A. F., SALDARRIAGA, J. F., ESTIATI, I., FREIRE, F. B., FREIRE, J. T. (2020). Alternative drying of orange bagasse in vibrofluidized bed for use in combustion. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 152(January), p.

107941.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107941>
- CRELLING, J. C., HIPPO, E. J., WOERNER, B. A., WEST, D. P. (1992). Combustion characteristics of selected whole coals and macerals. *Fuel*, v. 71(2), p. 151–158.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90003-7)
- JEGUIRIM, M., LIMOUSY, L., DUTOURNIE, P. (2014). Pyrolysis kinetics and physicochemical properties of agropellets produced from spent ground coffee blended with conventional biomass. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92(10), p. 1876–1882.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.018>
- KANG, S. B., OH, H. Y., KIM, J. J., CHOI, K. S. (2017). Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). *Renewable Energy*, v. 113, p. 1208–1214.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.092>
- LIMOUSY, L., JEGUIRIM, M., DUTOURNIÉ, P., KRAIEM, N., LAJILI, M., SAID, R. (2013). Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel*, v. 107, p. 323–329.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.019>
- LISOWSKI, A., DARIUSZ, O., SWIETOCHOWSKI, A., DABROWSKA, M. (2019). Spent coffee grounds compaction process: Its effects on the strength properties of biofuel pellets. *Renewable Energy Journal*, v. 142, p. 173–183.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.114>
- ÓRFÃO, J. J. M., ANTUNES, F. J. A., FIGUEIREDO, J. L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocelulosic materials—three independent reactions model. *Fuel and Energy Abstracts*, v. 40(5), p. 340.
[https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(99\)91196-7](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(99)91196-7)
- STYLIANOU, M., AGAPIOU, A., OMIROU, M., VYRIDES, I., IOANNIDES, I. M., MARATHEFTIS, G., FASOULA, D. (2018). Converting environmental risks to benefits by using spent coffee grounds (SCG) as a valuable resource. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25(36), p. 35776–35790.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2359-6>
- VAMVUKA, D., SFAKIOTAKIS, S. (2011). Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. *Thermochimica Acta*, v. 526(1–2), p. 192–199.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.021>