



Caracterização e Cinética da Pirólise do Bagaço de Uva

Characterization and Kinetics of Pyrolysis of Grape Pomace

Flávia Soster Fernandes*, Michele Di Domenico[†]

RESUMO

Cada vez mais tem-se buscado fontes alternativas para a geração de energia de forma a suprir a demanda existente na sociedade atual. A energia proveniente de biomassas possui grande vantagem devido ao aproveitamento de um resíduo que seria descartado e também pela valorização do mesmo gerando bioenergia e outros bioprodutos. Para este trabalho, três biomassas provenientes de uma indústria vitivinícola, conhecidos por engaços de uva, bagaço de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa, foram estudados. Foram realizadas análises de caracterização (densidade aparente, análise imediata, análise elementar e poder calorífico), análise termogravimétrica, estudo cinético e estudo termodinâmico, com o intuito de avaliar o potencial combustível. A partir dos resultados encontrados, conclui-se que as biomassas possuem potencial para a geração de energia renovável, uma vez que os teores estão na mesma faixa que outras biomassas lignocelulósicas utilizadas para este fim.

Palavras-chave: Bagaço de uva, caracterização físico-química, cinética da pirólise, termodinâmica da pirólise.

ABSTRACT

More and more, alternative energy sources have been sought to meet the existing demand in today's society. Energy from biomass has a great advantage due to the use of waste that would otherwise be discarded and also due to its valorization by generating bioenergy and other bioproducts. For this work, three biomasses from the wine industry, known as grape stalks, wine-grape bagasse, and grappa-grape bagasse, were studied. Characterization analyzes were carried out (apparent density, proximate analysis, ultimate analysis, and heating value), along with thermogravimetric analyses, a kinetic study, and a thermodynamic study, to assess the fuel potential. These results conclude that the biomasses have the potential for renewable energy generation since the contents are in the same range as other lignocellulosic biomasses used for this purpose.

Keywords: Grape bagasse, physicochemical characterization, pyrolysis kinetics, pyrolysis thermodynamics.

1 INTRODUÇÃO

Após a Segunda Guerra Mundial, começou-se a sentir necessidade de alterar a matriz energética, a qual era composta principalmente por combustíveis fósseis, pois estes causavam impactos negativos ao meio ambiente. A partir disso, novas fontes de energia vêm sendo buscadas, para uma maior disponibilidade energética, uma vez que o uso de energia cresce freneticamente. Diante das fontes de energia renováveis,

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; flaviasoster@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br



destacam-se a energia solar, energia eólica, energia das hidrelétricas, e a energia proveniente de biomassas, a qual faz parte do escopo desse trabalho.

De acordo com a UNFCCC (2005), biomassa é um resíduo orgânico, não-fóssil e biodegradável, que atua na geração de energia limpa, a partir da conversão energética. Essa conversão pode ser realizada por meio de três rotas: bioquímica, termoquímica e química. O enfoque deste trabalho está na rota termoquímica, a qual é composta principalmente por três processos: combustão, gaseificação e pirólise. Neste estudo, será aplicado o processo de pirólise, motivado pela geração de seus produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (*biochar*) e gasosos (biogás), ricos em carbono. A pirólise ocorre em atmosfera inerte e em temperaturas em torno de 300 até 900 °C (DOMENICO, 2020).

Para este trabalho, foram estudadas biomassas de uma indústria vitivinícola, sendo estas pirolisadas, a fim de avaliar seu potencial combustível (ou geração de energia) para a própria indústria. Anterior ao processo de conversão, tornou-se necessário aplicar técnicas de caracterização das biomassas, com o objetivo de determinar os principais constituintes dos resíduos e suas propriedades específicas. Ainda, foi feita a análise termogravimétrica para avaliar o comportamento das biomassas no processo de pirólise. A partir dos dados experimentais de pirólise, devem ainda ser determinados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

2 MÉTODOS

As biomassas estudadas são provenientes de uma vitivinícola localizada na cidade de Barão de Cotegipe/RS, sendo elas: engaços de uva (EU), bagaço de uva-vinificação (BUV) e bagaço de uva-graspa (BUG). Após sua coleta, as biomassas passaram por uma etapa de pré-secagem a 105°C em estufa de circulação, foram moídas e peneiradas em peneiras da série Tyler (até um diâmetro de partícula < 250µm) e, por fim, foram armazenadas em frascos fechados, na ausência de ar. As análises de caracterização empregadas foram a densidade aparente, análise imediata, análise elementar e poder calorífico.

A densidade aparente foi encontrada utilizando uma proveta graduada e uma balança analítica. Inseriu-se uma certa quantidade de amostra até a marca de 1,0 mL, e então essa quantidade foi pesada. O resultado se deu pela relação massa/volume de amostra. A análise foi realizada em quintuplicata.

A análise imediata visa determinar os teores de umidade (U), carbono fixo (CF), material volátil (MV) e cinzas (CZ), de acordo com as normas padrão CEN/TS 14774-1 (para U), CEN/TS 15148 (para CZ) e CEN/TS 14775 (para MV) (CENT/TS, 2005). Inicialmente, foi feita a análise da U, para que os teores seguintes fossem analisados com a amostra já seca (base seca, ou b.s.). Para a U, inseriu-se 1,0 g de amostra num cadinho de cerâmica, sendo este levado ao forno mufla a 105°C, por 2h. O teor de MV foi encontrado a partir da inserção da amostra em cadinhos tampados, levados ao forno mufla por 7 min, a 900°C. Já o teor de CZ foi encontrado deixando as amostras no forno a 550°C por 2h, em cápsulas de cerâmica. Por fim, o teor de CF foi calculado pela diferença dos demais teores. As análises foram realizadas em triplicata.

A análise elementar visa determinar os elementos constituintes das biomassas, sendo eles: carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H). Neste trabalho estes teores foram calculados teoricamente, a partir dos dados da análise imediata, de acordo com os trabalhos de Parikh et. al. (2007) (Eq. 1-3) e Shen et. al. (2010) (Eq. 4-6).

$$C = 0,637 + 0,455MV \quad (1)$$

$$H = 0,052CF + 0,062MV \quad (2)$$

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; flaviasoster@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br



$$O = 0,304CF + 0,476MV \quad (3)$$

$$C = 0,635CF + 0,460MV - 0,095CZ \quad (4)$$

$$H = 0,059CF + 0,060MV + 0,010CZ \quad (5)$$

$$O = 0,340CF + 0,469MV - 0,023CZ \quad (6)$$

O poder calorífico fornece informações acerca da energia contida nas biomassas. Esse parâmetro também foi encontrado de forma teórica, de acordo com as Eq. 7 até 10, utilizando os trabalhos de Parikh et. al. (2005) (Eq. 7), Nhuchhen et. al. (2012) (Eq. 8), Demirbas (1997) (Eq. 9) para determinar o poder calorífico superior (PCS), e Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. (2016), para encontrar o poder calorífico inferior (PCI) (Eq. 10).

$$PCS = 0,3536CF + 0,1559MV - 0,0078CZ \quad (7)$$

$$PCS = 19,2880 - 0,2135 \frac{MV}{CF} + 0,0234 \frac{CF}{MV} - 1,9584 \frac{CF}{MV} \quad (8)$$

$$PCS = 0,196CF + 14,119 \quad (9)$$

$$PCI = PCS - 0,2183H \quad (10)$$

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco com um Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 (TA Instruments, Inglaterra). Esse equipamento permite a pesagem da perda de massa em função da temperatura e do tempo. Para tal análise, foram utilizadas quatro razões de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °C min⁻¹) e N₂ como gás de arraste a uma vazão de 100 mL min⁻¹. Os testes foram feitos em duplicata, com uma massa inicial de 10 mg de sólido seco, até a temperatura final de pirólise de 900°C. Infelizmente, os experimentos de pirólise estão ainda em fase de finalização, o que não permitiu, até o momento, determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos já definidos para este trabalho. Contudo, o estudo teórico já foi feito, e, portanto, a descrição dos procedimentos de cálculo que serão feitos é apresentada a seguir.

Após a análise de TG, dá-se início ao tratamento matemático dos dados com o objetivo de analisar a cinética do processo de pirólise, encontrando os parâmetros de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A). Inicialmente, é encontrada a conversão (α), de acordo com a Equação 11.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (11)$$

na qual m_0 é a massa inicial de sólido, m_t é a massa instantânea, m_∞ é a massa final. Na sequência, é possível encontrar a E_a com o auxílio de modelos matemáticos como os modelos isoconversionais integrais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Doyle, 1962), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (MURRAY, J. WHITE, 1955 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018) e Starink (STK) (Starink, 2013). Ainda, o fator pré-exponencial pode ser determinado por meio do método de Kissinger, assumindo que a reação é de primeira ordem ($g(\alpha)=-1$), seguindo a norma ASTM E698-18 (ASTM, 2013), de acordo com a Eq. 16.

$$A = \frac{\beta E_a}{RT_m^2} e^{\frac{E_a}{RT_m}} \quad (16)$$

onde T_m é o pico máximo de temperatura observado na curva de termogravimetria derivada (DTG).

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; flaviasoster@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br



Por fim, a partir da análise termodinâmica é possível encontrar os parâmetros de variação de entalpia (ΔH), variação de energia livre de Gibbs (ΔG) e variação de Entropia (ΔS).

3 RESULTADOS

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise imediata das três biomassas estudadas (EU, BUV e BUG). Aqui, os resultados são também comparados com a biomassa de cana-de-açúcar, por ser a biomassa mais abundante e empregada para conversão energética no Brasil. Pode-se observar que as biomassas de uva possuem um alto teor de MV em sua composição (entre 69,32 e 74,76%), indicando que possuem facilidade de ignição, mesmo em temperaturas amenas (Garcia et. al., 2011). A fração de U foi menor de 10%, possivelmente devido à etapa de pré-secagem. Ainda, comparando as três biomassas estudadas, percebe-se que a EU possui uma U intrínseca, já que é uma biomassa *in natura*, a qual apresentou um %U superior às demais.

Para garantir uma maior eficiência para os processos termoquímicos, é preferível que as biomassas possuam um baixo teor de CZ, uma vez que um alto teor exigirá uma manutenção mais frequente do equipamento (Alves et. al., 2020). Pode-se dizer que as biomassas estudadas possuem teores intermediários de CZ, quando comparado o bagaço de cana-de-açúcar (Silva, 2017), a qual possui 7,90%.

Tabela 1 – Resultados da análise imediata

Biomassa	EU	BUV	BUG
U (%)	8,14 ± 0,26	3,71 ± 0,18	3,02 ± 0,11
MV (% b.s.)	69,32 ± 0,13	74,76 ± 0,18	74,31 ± 0,20
CZ (% b.s.)	6,48 ± 0,31	6,95 ± 1,19	4,19 ± 0,37
CF (% b.s.)	24,20 ± 0,70	18,29 ± 1,55	21,50 ± 0,68

Fonte: Autoria Própria (2021).

Na Tabela 2 encontram-se os dados da análise elementar. Pode-se observar que C é o componente majoritário, seguido de O e H. Os teores de C, H, e O foram próximos de 46%, 6% e 41% para todas as três biomassas (EU, BUV e BUG). O elevado teor de C indica uma grande proporção das ligações químicas C—C e impacta diretamente no valor do PCS, uma vez que é relacionado com o CF (Eq. 7, 8 e 9). O teor de O, por sua vez, impacta negativamente no valor do PCS, diminuindo-o. Isso ocorre, pois, as ligações O=O apresentam um valor de entalpia alto, sendo necessário assim, mais energia para a quebra dessas ligações.

Tabela 2 – Resultados Análise Elementar

Correlação	Teores (%)	EU	BUV	BUG
Parikh et. al., 2007	C	46,96	45,67	47,50
	H	5,56	5,59	5,73
	O	40,35	41,15	41,91
Shen et. al., 2010	C	46,64	45,34	47,43
	H	5,65	5,63	5,77
	O	40,59	41,12	42,06

Fonte: Autoria Própria (2021).

A densidade aparente encontrada neste trabalho foi de $394,46 \pm 2,53 \text{ kg m}^{-3}$ para o resíduo EU, $474,48 \pm 0,62 \text{ kg m}^{-3}$ para o BUV e $404,20 \pm 8,67 \text{ kg m}^{-3}$ para o BUG. De acordo com Alves et. al. (2020), o bagaço de

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; flaviasoster@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br



cana-de-açúcar possui uma densidade aparente de 160 kg m^{-3} , dessa forma, pode-se dizer que as biomassas deste trabalho possuem uma alta densidade. Uma alta densidade é vantajosa quando se trata de armazenamento e transporte desses resíduos, além de uma maior densidade bioenergética nos combustíveis.

Os valores de PCS e PCI para os três subprodutos da indústria vitivinícola são dados na Tabela 3. Os engaços de uva apresentaram PCS entre $19,31$ e $18,58 \text{ MJ kg}^{-1}$, o bagaço de uva-vinificação entre $18,29$ e $17,70 \text{ MJ kg}^{-1}$ e o bagaço de uva-graspa entre $19,15$ e $18,33 \text{ MJ kg}^{-1}$. Ainda, a biomassa EU apresenta os maiores valores de PCS e PCI entre as biomassas estudadas neste trabalho. Este resultado é influenciado pelos teores de CF e C elementar que são os superiores em comparação aos demais, uma vez que estes parâmetros impactam diretamente no cálculo do poder calorífico.

Tabela 3 – Resultados Poder Calorífico

Correlação	PCS (MJ kg^{-1})			PCI (MJ kg^{-1})		
	EU	BUV	BUG	EU	BUV	BUG
Parikh et. al., 2005	19,31	18,07	19,15	18,08	16,83	17,90
Nhuchhen et. al. 2012	18,58	18,29	18,56	17,35	17,06	17,30
Demirbas, 1997	18,86	17,70	18,33	17,70	16,47	17,08

Fonte: Autoria Própria (2021).

Conforme descrito anteriormente, a análise termogravimétrica está em fase de finalização no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco. Quando os resultados destas análises forem recebidos, todo o tratamento matemático será feito conforme descrito neste trabalho. Ao final, pretende-se encontrar a completa caracterização dos resíduos da indústria vitivinícola, e também todos os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da pirólise dos subprodutos estudados.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, três biomassas provenientes de uma indústria vitivinícola foram submetidas a análises de caracterização e análises termogravimétricas, a fim de avaliar o comportamento das mesmas na geração de energia para a própria indústria, por meio do processo de pirólise. Conclui-se que as três amostras apresentam elevados teores de CF e MV, e baixos teores de CZ, contribuindo assim para elevados valores de PCS e PCI. Além disso, as análises mostram que estas biomassas estão de acordo com outras biomassas lignocelulósicas encontradas na literatura e utilizadas na prática para a geração de energia renovável.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Jose Luiz Francisco et al. **Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics.** *Renewable Energy*, 155, 1328-1338, 2020.
- ASTM E873-82: Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; flaviasoster@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br



- CEN/TS 15148:2005. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version). December, 2005.
- DANTAS, F. R. et al. **Composição química e características fermentativas de silagens de maniçoba (Manihot sp.) com percentuais de co-produto de vitivinícolas desidratado**. Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal, v. 9, n. 2, p. 247-257, 2008.
- DEMIRBAS, A. et al. **Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics**. Energy Sources, v. 19, n. 8, p. 765–770, 1997.
- DIAS, H. C.; REIS, A. B. **Estudo da Viabilidade e Desenvolvimento de Filmes Ativos com a Utilização de Resíduos da Indústria Vinícola**. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 5, n. 5, 2019. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec>>. Acesso em 05 ago. 2021.
- DOMENICO, Michele Di. **Caracterização e Cinética da Pirólise de Resíduos Agroindustriais**. Francisco Beltrão: UTFPR, 2020. p. 19.
- DOYLE. **Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data**. Applied Polymer Science, v. VI, n. 24, p. 639–642, 1962.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. **Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis**. In: KHANAL, T. B. 60 et al. (Eds.). Waste Biorefinery, Ed. Elsevier, p. 39–83, 2018.
- EMBRAPA. **Vitivinicultura Brasileira: panorama 2019**. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215377/1/COMUNICADO-TECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2021.
- GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. **Characterization of Spanish biomass wastes for energy use**. Bioresource Technology, 103, 249–258, 2012.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. **Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 57, p. 1126-1140, 2016.
- NHUCHHEN, D. R.; ABDUL SALAM, P. **Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach**. Fuel, v. 99, p. 55–63, 2012.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. **A Correlation for Calculating HHV from Proximate Analysis of Solid Fuels**. Fuel, v. 84, p. 487-494, 2005.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. **A Correlation for Calculating Elemental Composition from Proximate Analysis of Biomass Materials**. Fuel, v. 86, p. 1710-1719, 2007.
- PROTÁSIO, Thiago de Paula et al. **Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels**. Bio Resources, 8(1), 1166-1185, 2013.
- SHEN, J. et al. **The Prediction of Elemental Composition of Biomass Based on Proximate Analysis**. Energy Conversion and Management, v. 51, p. 983-987, 2010.
- SILVA, Jean Constantino Gomes da. **Estudo Dos Parâmetros Cinéticos da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2017. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Energias Renováveis) – Pós-graduação em Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, [S.I.], 2017.
- STARINK, M. J. **The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods**. Thermochemica Acta, v. 404, p. 163-176, 2003.
- UNFCCC. **Clarifications on definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**. EB-20. Anexo 8, p. 1. 2005.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; flaviasoster@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br