



UNIVERSIDADE CEUMA  
REITORIA  
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO  
MESTRADO EM MEIO AMBIENTE

ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIOMASSA  
LIGNOCELULÓSICA PARA UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE CONVERSÃO  
TERMOQUÍMICA COM FINS ENERGÉTICOS**

Orientadora: Profa. Dra. Wolia Costa Gomes

Co-orientador: Prof. Dr. Glauber Cruz

São Luís-MA  
2018

ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIOMASSA  
LIGNOCELULÓSICA PARA UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE CONVERSÃO  
TÉRMOQUÍMICA COM FINS ENERGÉTICOS**

Qualificação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente da Universidade CEUMA, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre (a) em Meio Ambiente.

Orientadora: Dra. Wolia Costa Gomes  
Co-orientador: Dr. Glauber Cruz

São Luís-MA  
2018

## Resumo

A geração de bioenergia a partir de resíduos agroindustriais tem sido mundialmente discutida, devido ao aumento mundial dos preços dos combustíveis fósseis e a exigência por parte de legislação ambiental para a redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE). Por essa razão, se faz necessário estudos com novas alternativas energéticas. Para isso, foi investigado o comportamento térmico de resíduos da colheita de mandioca (cascas, caule e folhas) sob duas atmosferas: oxidante (combustão) e inerte (pirólise) por análise térmica (TG/DTG). A título de caracterização das amostras, foram utilizadas a Difração de Raios-X (DRX), Análises Elementar e Imediata, Análise Calorimétrica (PCS/PCI), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EES) e Espectrômetro de Emissão Ótica por Indução de Plasma-Acoplado (ICP-OES). As curvas TG/DTG identificaram as principais etapas de degradação térmica de materiais lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina). Foram obtidos valores médios de umidade ( $\approx 10\%$ ), cinzas ( $\approx 6,3\%$ ), materiais voláteis ( $\approx 68\%$ ) e carbono fixo ( $\approx 16\%$ ). Os Raios-X mostraram um índice de cristalinidade (IC) para amostras de biomassa entre 53 e 60%, confirmando regiões cristalinas e amorfas. A determinação da composição de metais por ICP-OES identificou os principais materiais metálicos e inorgânicos (K, Ca, Al, Fe) presentes nas biomassas e que estão presentes, principalmente nas cinzas. As imagens do MEV revelaram as principais diferenças morfológicas e estruturais entre as amostras. O FTIR mostrou a presença de bandas de energia ou ligações de oxigênio, carbono e hidrogênio, confirmando a análise elementar. O EED identificou o comportamento dos principais elementos orgânicos e inorgânicos. Portanto, as biomassas analisadas nesta pesquisa apresentaram características similares a outras biomassas já estudadas, o que viabiliza a utilização das mesmas em processos de conversão termoquímica.

Palavras-chave: **bioenergia, caracterização físico-química, combustão, emissões gasosas, resíduos da mandioca.**

## Abstract

The generation of bioenergy from agro-industrial waste has been worldwide discussed due to the global increase in fossil fuel prices and the requirement by environmental legislation to reduce greenhouse gas (GHG) emissions. For this reason, studies with new energy alternatives are necessary. For this, this research investigated the thermal behavior of cassava waste (husk, stalk, leaf) under two atmospheres: combustion (oxidant) and pyrolysis (inert) by thermal analysis (TG / DTG). X-Ray Diffraction (XRD), Elementary and Immediate Analyzes, Calorimetric Analysis (HHV/LHV), Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Spectroscopy of Dispersive Energy (EDS) and Optical Emission Spectrometer by Plasma-Coupled Induction (ICP-OES). The TG / DTG curves identified the main stages of thermal degradation of lignocellulosic materials (hemicellulose, cellulose and lignin). Mean values of moisture ( $\approx 10\%$ ), ash ( $\approx 6.3\%$ ), volatile materials ( $\approx 68\%$ ) and fixed carbon ( $\approx 16\%$ ) were obtained. The X-rays showed a crystallinity index (CI) for biomass samples between 53 and 60%, confirming crystalline and amorphous regions. The determination of the metal composition by ICP-OES identified the main metallic and inorganic materials (K, Ca, Al, Fe) present in the biomasses and that are present, mainly in ashes. SEM images revealed the main morphological and structural differences between the samples. The FTIR evaluated mainly the presence of bands of energy or bonds of oxygen, carbon and hydrogen, confirming the elemental analysis. The EDS identified the behavior of the main organic and inorganic elements. Therefore, the biomasses analyzed in this research had similar characteristics to other biomasses already studied, which makes feasible the use of the same in thermochemical conversion processes.

Key words: **bioenergy, cassava residues, combustion, gaseous emissions, physico-chemical characterization.**

*“Ó Senhor Deus,  
o rei está muito feliz porque lhe deste força  
e o tornaste vitorioso...” **Salmos,21***

## **AGRADECIMENTOS**

*A Cristo, por sua graça e misericórdia diária na minha vida, colocando ao meu lado pessoas colaboradoras para o meu crescimento pessoal e profissional.*

*Ao meu Pai José de Oliveira por sempre me motivar desde a infância e depositado fé no meu sucesso mesmo em momentos desfavoráveis.*

*Agradeço infinitamente à minha mãe Eliziane da Luz Pereira pela confiança e investimento no meu futuro e meu irmão Anderson Rodrigues que demonstra orgulho e afeto pelo meu crescimento.*

*À toda minha família em especial meus avós (Maria e Joca), pelo suporte, torcida e orações.*

*Aos orientadores (Glauber Cruz e Wolia Costa Gomes) pela dedicação e paciência.*

*Ao professor Me. Renato Sucupira por suas aulas esclarecedoras.*

*À professora Dra. Rita Miranda por suas contribuições.*

*À Fundação de Amparo à Pesquisa do Maranhão (FAPEMA) pelo investimento para realização desta pesquisa.*

*Às universidades brasileiras colaboradoras para essa pesquisa (UFMA, USP, UNESP, UFSCar, UFPB)*

## Lista de Abreviaturas

|              |       |                                             |
|--------------|-------|---------------------------------------------|
| <b>Å</b>     | ..... | Angstrom                                    |
| <b>Ads</b>   | ..... | Adsorção                                    |
| <b>AI</b>    | ..... | Análise Imediata                            |
| <b>BEN</b>   | ..... | Balanço Energético Nacional                 |
| <b>CF</b>    | ..... | Carbono Fixo                                |
| <b>CZ</b>    | ..... | Cinzas                                      |
| <b>DRX</b>   | ..... | Difração de Raios X                         |
| <b>DTG</b>   | ..... | Derivada da Termogravimetria                |
| <b>EED</b>   | ..... | Espectroscopia de Energia Dispersiva        |
| <b>FTIR</b>  | ..... | Infravermelho por Transformada de Fourier   |
| <b>IC</b>    | ..... | Índice de Cristalinidade                    |
| <b>LETEF</b> | ..... | Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos |
| <b>MEV</b>   | ..... | Microscopia Eletrônica de Varredura         |
| <b>MV</b>    | ..... | Material Volátil                            |
| <b>PCI</b>   | ..... | Poder Calorífico Inferior                   |
| <b>PCS</b>   | ..... | Poder Calorífico Superior                   |
| <b>TG</b>    | ..... | Termogravimetria                            |

# SUMÁRIO

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.INTRODUÇÃO .....</b>                                                               | <b>1</b>  |
| <b>2.REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                                                      | <b>3</b>  |
| 2.1 Demanda Energética .....                                                            | 3         |
| 2.2 Conceito e estruturas das biomassas .....                                           | 3         |
| 2.3Propriedades físico-químicas das biomassas para utilização como combustível..6       |           |
| 2.3.1 Teor de Umidade.....                                                              | 5         |
| 2.3.2 Material Volátil.....                                                             | 6         |
| 2.3.3 Carbono Fixo .....                                                                | 6         |
| 2.3.4 Quantidade de Cinzas .....                                                        | 6         |
| 2.4 Características gerais da biomassa utilizada .....                                  | 7         |
| 2.5 Processos para conversão de biomassa em energia.....                                | 8         |
| 2.6 Processos Termoquímicos .....                                                       | 9         |
| 2.6.1 Combustão Direta .....                                                            | 9         |
| 2.6.2 Pirólise .....                                                                    | 10        |
| <b>3.CAPÍTULO 1: Artigo publicado na revista African Journal of Biotechnology .....</b> | <b>16</b> |
| 3.1 Introduction.....                                                                   | 16        |
| 3.2 Characteristics of the cassava.....                                                 | 18        |
| 3.2.1 Whats is cassava?.....                                                            | 18        |
| 3.2.2. Cassava composition.....                                                         | 18        |
| 3.2.3. Cassava cultivation .....                                                        | 21        |
| 3.3 Main techniques of the pretreatments of the cassava biomass-An overview.....        | 22        |
| 3.3.1 Mechanical Pretreatment .....                                                     | 22        |
| 3.3.2. Chemical Pretreatment .....                                                      | 23        |
| 3.3.3. Biochemical Pretreatment .....                                                   | 24        |
| 3.3.3.1 Biogas Production.....                                                          | 25        |
| 3.3.4. Thermal Pretreatment.....                                                        | 25        |
| 3.3.5. Ultrasonic Pretreatment.....                                                     | 25        |
| 3.3.6 Wet explosion Pretreatment .....                                                  | 25        |
| 3.3.7 Steam explosion Pretreatment.....                                                 | 25        |
| 3.4Thermochemical conversion process .....                                              | 26        |
| 3.4.1 Direct Combustion .....                                                           | 27        |
| 3.4.2 Pyrolysis.....                                                                    | 28        |



|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.3 Gasification .....                                                          | 29        |
| 3.4.4 Oxy-fuel combustion .....                                                   | 30        |
| 3.5 Final Considerations .....                                                    | 31        |
| <b>4.CAPÍTULO 2: Artigo submetido à Revista Thermal Analysis Calorimetry.....</b> | <b>41</b> |
| 4.1 Introdução .....                                                              | 41        |
| 4.2 Materiais e Métodos .....                                                     | 43        |
| 4.2.1. Preparação das amostras .....                                              | 43        |
| 4.2.2 Análise Elementar (MP-AES) e quantificação de Metais (ICP-OES).....         | 44        |
| 4.2.3 Análise Imediata (AI) .....                                                 | 44        |
| 4.2.4 Análise Calorimétrica (PCS/PCI) .....                                       | 45        |
| 4.2.5 Difração de Raios-X (DRX).....                                              | 45        |
| 4.2.6 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....                      | 46        |
| 4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                              | 46        |
| 4.2.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EES) .....                            | 47        |
| 4.2.9 Análise Termogravimétrica (Curvas TG/DTG).....                              | 47        |
| 4.3 Resultados e Discussão .....                                                  | 47        |
| 4.3.1 Análise Elementar (AE) e quantificação de metais (ICP-OES).....             | 47        |
| 4.3.2. Análise Imediata (AI) e Calorimétrica (PCS/PCI).....                       | 50        |
| 4.3.3 Difração de Raios-X (DRX) .....                                             | 53        |
| 4.3.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....                      | 55        |
| 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                              | 57        |
| 4.3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EES) .....                            | 59        |
| 4.3.7 Análise Térmica (TG/DTG).....                                               | 60        |
| <b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>                                            | <b>64</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS .....</b>                                                       | <b>68</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>                                                               | <b>72</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2018), 41% da eletricidade global é proveniente da queima de carvão. Para substituir tal matéria-prima, a energia resultante de biomassas tem obtido um crescimento significativo como uma alternativa viável de diversificação das fontes energéticas, representando cerca de 14% do suprimento total de energia primária do mundo (IEA, 2018) e deverá fornecer 50% em 2050 (ZHAO *et al.*, 2018). No Brasil, estima-se um percentual correspondente a 8,8% (BEN, 2017). Portanto, a utilização de biomassas para fins bioenergéticos visa reduzir o consumo de energia originária de combustíveis fósseis (JIAO; LI; BAI, 2019).

As biomassas são encontradas abundantemente na natureza e podem ser coletadas na maioria das comunidades produtoras de vegetais (TOKLU *et al.*, 2010; OZTURK *et al.*, 2017; GHANI; VOGIATZIS; SZMEREKOVSKY, 2018; NAQVI *et al.*, 2018). A termoconversão de biomassa em energia é uma alternativa que reduzirá as emissões de gases do efeito estufa (GEE) (OKUDOH *et al.*, 2014; ADEKUNLE; ORSAT; RAGHAVAN, 2016; WELFLE, 2017). Esse resíduo, rico em material orgânico, pode ser utilizado em diversos processos termoquímicos convencionais, por exemplo, combustão, pirólise, gaseificação, liquefação onde a escolha depende do tipo e quantidade de material disponível, a forma desejada de energia, regulações ambientais e condições econômicas (WELFLE, 2017).

Os resíduos agroindustriais derivados da colheita e processamento de alimentos, tais como: cascas de café, bagaço de cana de açúcar, cascas de arroz são exemplos de recursos renováveis para geração de bioenergia (SIMANGUNSONG *et al.*, 2017; PEREIRA; COSTA, 2017). Esses resíduos quando submetidos a processos termoquímicos, liberam baixas emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) na combustão, emissões nulas de CO<sub>2</sub> e pouca quantidade de cinzas comparados ao carvão mineral (KREUGER *et al.*, 2011).

O Brasil é um dos principais produtores e exportadores de produtos agrícolas do mundo, o que é possível devido ao seu rico patrimônio tropical (BONASSA *et al.*, 2018). Além disso, possui uma agricultura mecanizada geradora de grandes quantidades significativas de resíduos decorrentes da colheita e processamento de produtos agrícolas, como arroz, mandioca, algodão, cana-de-açúcar, milho, soja, entre outros (PORTUGAL-PEREIRA *et al.*, 2015).

Diante da diversidade de culturas agrícolas produzidas no Brasil, está a mandioca da espécie *Manihot esculenta* Crantz. Os principais países produtores dessa cultura no mundo em ordem são: Tailândia (31.161.000 t), Brasil (21.082.867 t), Indonésia (20.744.674 t), e Gana (17.798.217 t) (FAO, 2016). Este arbusto é cultivado extensivamente como uma cultura anual em regiões tropicais e subtropicais, sua raiz é um tubérculo amiláceo comestível (SUTTIBAK; SRIPRATEEP; PATTIYA, 2012; EDHIREJ *et al.*, 2017) e seus resíduos estão disponíveis nos campos após a colheita (ZHANG *et al.*, 2016). As raízes são transportadas para fins alimentares, enquanto algumas hastes são usadas para o replantio e a maior parte da massa verde (folhas, ricas em cianeto) é deixada no solo (SORAPIPATANA *et al.*, 2011; ISAHAK *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013).

Os resíduos da colheita de mandioca possuem potencial para contribuir na geração de bioenergia no Brasil, pois esta é uma cultura cultivada em diversas regiões do País. Nas colheitas nacionais de mandioca no ano de 2015 e 2016, foram colhidos aproximadamente 23.705.613 t e 20.746.710 t, respectivamente, com rendimentos médios de 15,30 e 14,70 kg ha<sup>-1</sup>. O Estado do Pará é o maior produtor nacional de mandioca com 4.214.597 t; seguido pelo Paraná: 3.888.111 t; Bahia: 1.870.000 t e Maranhão: 1.325.882 t (IBGE, 2015). O município de Itapecuru Mirim (MA), segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2015), abrange uma área de 1.471,438 km<sup>2</sup> e apresenta uma população estimada de 62.110 habitantes. Esta cidade apresenta em seu território os biomas de Cerrado e Amazônia Legal (IBGE, 2015). O município produz em torno de 3.150 ha ano<sup>-1</sup>. Diante dos quantitativos apresentados, o município de Itapecuru Mirm (MA) está entre os cinco maiores produtores de mandioca do Estado do Maranhão, o que justifica a sua escolha como local de estudo para esta pesquisa.

Observou-se poucos estudos realizados no mundo sobre o uso de resíduos da colheita de mandioca em processos termoquímicos ou bioquímicos como matéria-prima para geração de energia. Pattiya (2011) caracterizou por análise termogravimétrica os resíduos agrícolas das plantações de mandioca da Tailândia e conclui que estes apresentaram potencial para utilização como biocombustível via pirólise rápida. Veigas *et al.* (2016) analisaram a produtividade dos resíduos de mandioca e o comportamento desses resíduos (caules grossos e finos) por análise termogravimétrica em atmosferas oxidante e inerte e concluíram que a energia elétrica obtida com estes resíduos é de 871,6 MJ. Rodrigues *et al.* (2018) relataram que os resíduos da colheita de mandioca, apresentaram propriedades ( $\approx$

49% de celulose,  $\approx 11\%$  de hemicelulose, e  $\approx 20\%$  de lignina) que os caracterizam como um grande potencial para uso em processos bioquímicos e termoquímicos. Portanto, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a aplicação em processos de termoconversão dos resíduos da colheita de mandioca (cascas, caules e folhas) por meio de Termogravimetria/Derivada da Termogravimetria (TG/DTG) em atmosferas inerte (pirólise) e oxidante (combustão).

O trabalho está organizado como se segue. O Capítulo 2 apresenta o referencial teórico com os principais conceitos e processos referentes à utilização de biomassas em processos termoquímicos com fins energéticos. O Capítulo 3 apresenta o artigo de revisão, o qual discute o potencial de aplicação de resíduos de mandioca para geração de bioenergia. O Capítulo 4 apresenta o artigo com a caracterização dos resíduos de mandioca e os resultados discutidos. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Demanda Energética**

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2017), o Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com maior participação das fontes eólica (6,7%), hidráulica (64,5%), nuclear (1,3%) e biomassa (9,4%). Estas fontes renováveis representam 81,7% da oferta interna de eletricidade, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, com destaque para a geração hidráulica que corresponde a 68,1% da oferta de energia interna (BEN, 2017). A geração de energia elétrica a partir de fontes não renováveis representou 18% do total nacional em 2016 e 25,9% em 2015 (BEN, 2017). Notou-se uma maior representatividade nacional das fontes renováveis, a qual justifica o desenvolvimento de novas pesquisas para viabilizar a utilização de novas fontes de energias alternativas.

Nesse contexto, tendo como referência os dados disponibilizados pelo BEN (2017), pode-se prever que para o ano de 2030 um quantitativo mundial da geração de energia proveniente de biomassa será da ordem 52,03 MW. Em 2016, a oferta interna de energia proveniente da biomassa representou uma participação de 9,6% (aumento de 4,6% comparado a 2015) na geração de energia elétrica por fonte no Brasil (BEN, 2017), o que

representa uma contribuição crescente na matriz energética nacional.

## 2.2 Conceito e estrutura das biomassas

A biomassa possui vários hidrocarbonetos com átomos de oxigênio na sua composição química, diferentemente dos combustíveis fósseis (BALAT, 2008) e pode ser definida como uma fonte armazenadora de energia solar sob a forma de energia química, que pode ser liberada quando as ligações químicas entre moléculas adjacentes de oxigênio, carbono e hidrogênio são quebradas por diversos processos bioquímicos e termoquímicos (MCKENDRY, 2002; BASU, 2010; ZHANG *et al.*, 2016). Esta biomassa é um recurso renovável com emissão neutra para CO<sub>2</sub>, pois à medida que o CO<sub>2</sub> é liberado durante a operação, estes serão recapturados através da fotossíntese (MALKINA *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2016).

As biomassas ou materiais lignocelulósicos geralmente são compostos por celulose, hemicelulose, lignina, lipídios, proteínas, açúcares e amidos. Entre estes compostos, celulose, hemicelulose e lignina são os três constituintes principais (MOHAN *et al.*, 2006; TAN *et al.*, 2017), sendo que os teores de celulose variam de 40 a 50%, hemicelulose de 20 a 40% e lignina de  $\approx$  25% (NONHEBEL, 2007; MOOD *et al.*, 2013). Quando submetidos a processos de degradação térmica em diferentes faixas de temperaturas e reações químicas específicas, estes materiais lignocelulósicos liberam umidade e materiais voláteis, restando assim carbono fixo e/ou cinzas (BASU, 2010; CRUZ, 2015).

A Figura 1 é uma ilustração dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos de uma biomassa generalizada, na qual se pode observar a celulose (principal constituinte das paredes celulares vegetais), a qual dá direcionamento e revestimento às fibras dos vegetais (MOOD *et al.*, 2013). A hemicelulose é um heteropolissacarídeo de estrutura diversificada representada na forma de linhas horizontais (Figura 1) que aparece como um hidrocarboneto de cadeia longa e ramificada (CRUZ, 2015). E por último, a lignina na cor preta, é um heteropolímero amorfo com estrutura altamente complexa e ramificada e que tem como finalidade manter as fibras sempre unidas (BOUDET *et al.*, 2003; CRUZ, 2015).

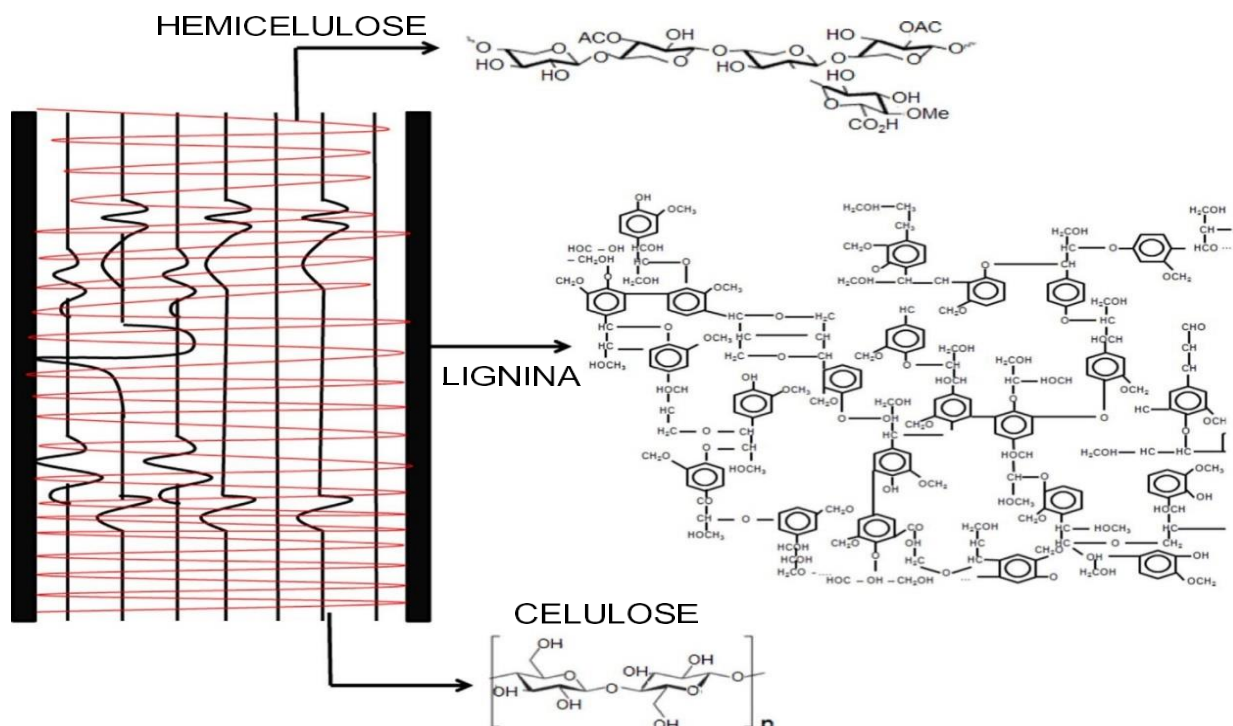


Figura 1-Representação esquemática dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos.  
Fonte: adaptada de TAN *et al* (2017).

### 2.3 Propriedades físico-químicas das biomassas para utilização como combustível

As propriedades físico-químicas e morfológicas são específicas para cada tipo de biomassa e são determinantes na mensuração do desempenho em qualquer processo no qual esta seja aplicada (MCKENDRY, 2002; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2016). Assim, as características mais comuns que precisam ser quantificadas e/ou avaliadas em biomassas são: conteúdos de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e teores de cinzas (TORQUATO *et al.*, 2017).

#### 2.3.1 TEOR DE UMIDADE (TU)

O teor de umidade (TU) de uma biomassa é definido como a quantidade de água contida na amostra (GARCÍA *et al.*, 2012). Este teor de umidade pode interferir em outras propriedades, como o Poder Calorífico Inferior (PCI), pois o PCI decresce como aumento da umidade (CALEGARI *et al.*, 2005; TORQUATO *et al.*, 2017). A Equação (1) expressa o cálculo do teor de umidade na base úmida ( $TU_{bu}$ ):

$$TU_{bu} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} \oplus m_{bioseca}} (\%bu) \quad (1)$$

Onde:  $m_{H_2O}$  é a massa da água contida na amostra e  $m_{bioseca}$  é a massa de biomassa

seca.

O teor de umidade da biomassa na base seca ( $TU_{bs}$ ) é dado pela Equação (2):

$$TU_{bs} = \frac{m_{H_2O}}{m_{bioseca}} (\%bs) \quad (2)$$

### 2.3.2 MATERIAL VOLÁTIL (MV)

Termo usado para designar os componentes gasosos liberados quando o material combustível, livre de umidade, é submetido a uma temperatura de aquecimento. Estes podem ser gases combustíveis condensáveis (hidrocarbonetos voláteis -  $C_xH_y$ ) e não-condensáveis ( $CO$ ,  $H_2$ ), além dos gases não combustíveis ( $CO_2$ ,  $SO_2$  e/ou  $NO_x$ ) (GARCÍA *et al.*, 2012). O conteúdo de materiais voláteis (MV) é calculado pela Equação (3):

$$MV (\%) = PM - TU (\%) \quad (3)$$

Já a perda de massa (PM) é calculada pela Equação (4). Onde  $M_o$  representa a massa inicial do cadinho e  $M$  significa a massa final do cadinho e  $M_{a0}$  é a massa inicial da amostra.

$$Perda \text{ de massa } (\%) = PM = \frac{M_o - M}{M_{a0}} \quad (4)$$

### 2.3.3 CARBONO FIXO (CF)

É definido como a massa remanescente após a liberação dos MV, excluindo-se a umidade e o conteúdo de cinzas (McKENDRY, 2002). A Equação (5) descreve o cálculo do percentual de CF, considerando-se os teores de materiais voláteis, umidade e quantidade de cinzas.

$$CF (\%) = 100 - (\%CZ + \%MV + \%TU) \quad (5)$$

Onde MV é conteúdo de material volátil mais a quantidade de cinzas (CZ) e TU é o teor de umidade. A norma que estabelece a obtenção do teor de CF durante os processos seguem o padrão ASTM D3172 (GARCÍA *et al.*, 2012).

### 2.3.4 QUANTIDADE DE CINZAS (CZ)

As cinzas constituem o resíduo inorgânico remanescente após a completa oxidação do conteúdo orgânico (MV e CF) presente no material combustível (BASU, 2010).

A quantidade de cinzas (CZ) é calculada pela Equação (6). Onde  $M_0$  representa a massa inicial da amostra e do cadinho,  $M$  é a massa resultante do cadinho e a massa residual da amostra e  $M_{a0}$  a massa inicial da amostra. A norma que estabelece a obtenção do teor de CZ obedece a NBR 8289.

$$CZ (\%) = 100 - \frac{M_0 - M}{M_{a0}} \quad (6)$$

#### 2.4 Características gerais da biomassa utilizada

Nesse estudo, é proposto a utilização de resíduos provenientes da colheita da mandioca como biomassa para geração de energia. Portanto, faz-se necessário conhecer suas características fundamentais, as quais são discutidas na literatura.

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é um tubérculo com diâmetro médio de 10 cm e é cultivada em quase todos os países tropicais e cresce em solos degradados, onde nenhuma outra cultura pode crescer (PATTYIA, 2011). Além disso, a mandioca pode ser colhida entre 8 e 24 meses após o plantio (OGUNTUNDE *et al.*, 2018). A Figura 2 mostra os resíduos pós-colheita (cascas, caules e folhas) da mandioca utilizadas nessa pesquisa.



Figura 2- a) cascas, b) caules e c) folhas da cultura de mandioca. Fonte: O autor (2018)

Considerando-se o período de colheita e resíduos pós-colheita da mandioca, é importante realizar uma análise de produtividade para viabilizar a utilização desses resíduos (cascas, caules e folhas) para fins bioenergéticos. Veiga *et al.* (2016) encontraram a média de produtividade de  $26,17 \text{ Mg ha}^{-1}$  para colheita com 12 meses de três variedades de mandioca (IAC-90; IAC-14; Clone 48/98). Para a relação entre resíduos e raízes produzidas, o valor obtido pelos autores foi de 0,66. Já a produção de caule e folhas em relação à produção de raízes os valores obtidos foram de 0,12 para caule e 0,53 para folhas. Pattiya



(2011) quantificou essa razão de 0,09 para caule e 0,49 para folhas, o que pode ser considerado como valores similares e aproximados.

Diante dos dados apresentados, sugere-se para trabalhos futuros a análise de viabilidade econômica para a tomada de decisão com base no percentual de resíduos gerados na colheita, visando uma otimização da taxa de retorno do investimento (ROI), optando por uma rota de conversão desses resíduos para geração de energia elétrica ou produção de bioetanol. Porém, convém ressaltar que tal análise não é o escopo desse estudo.

## 2.5 Processos para a conversão de biomassa em energia

As tecnologias atuais disponíveis convertem biomassas em combustíveis e podem ser classificadas em duas rotas: bioquímica e termoquímica (PANWAR; KOTHARI; TYAGI, 2012; CAI *et al.*, 2017). A Figura 3 apresenta de forma sistemática essas rotas de conversão da energia da biomassa e seus principais produtos gerados. Para essa pesquisa, será utilizada somente a rota termoquímica, analisando-se principalmente os processos de combustão e pirólise para os resíduos da colheita de mandioca (cascas, caule e folhas).

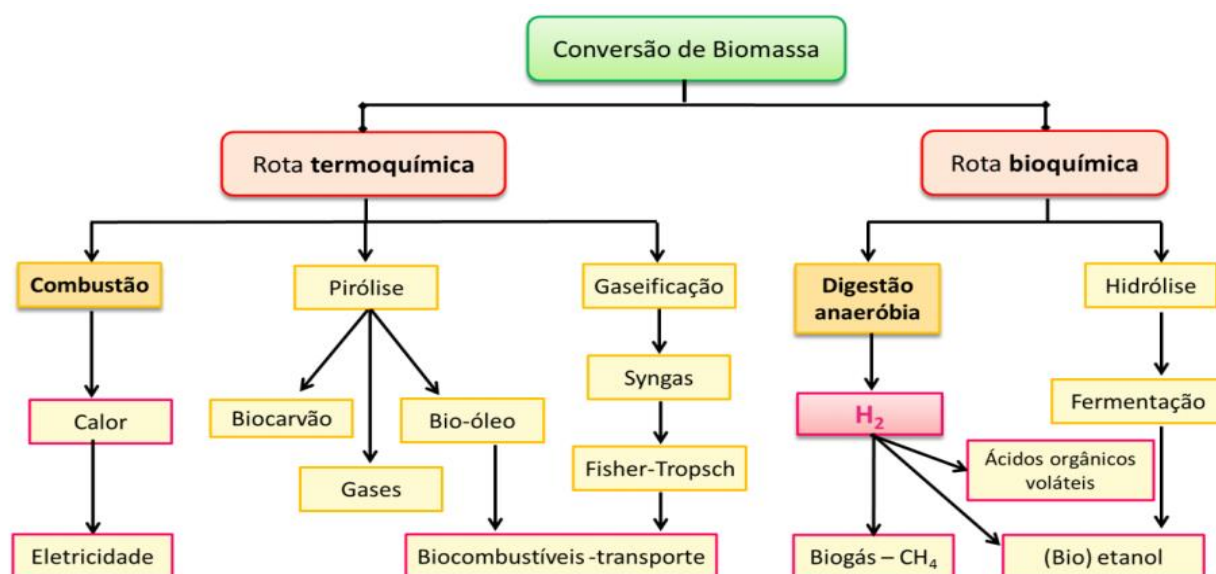


Figura 3– Diagrama que representa os nortes de conversão de biomassa em biocombustíveis e bioenergia. Fonte: Adaptado de Cai *et al.* (2017).

## 2.6 Processos termoquímicos

Os processos termoquímicos são comumente empregados para converter diferentes biomassas em combustíveis com Poder Calorífico Superior (PCS) que variam entre 5,63 e 23,46 MJ kg<sup>-1</sup> (PHILLIPS *et al.*, 1990; FERREIRA *et al.*, 2017). A conversão

termoquímica de biomassa inclui um grande número de processos, como combustão direta, liquefação, gaseificação, pirólise e oxidação (BRIDGEWATER, 2001; PARK *et al.*, 2012; ZANG *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2018). Entre os processos mais utilizados, destacam-se a pirólise, gaseificação e combustão (VAN de VELDEN *et al.*, 2010).

### 2.6.1 COMBUSTÃO DIRETA

A combustão é um processo amplamente utilizado para converter a energia química armazenada nas biomassas em energia térmica e posterior conversão em eletricidade (DERMIBAS, 2000). Do ponto de vista químico e térmico, a combustão é uma reação exotérmica complexa entre oxigênio e os hidrocarbonetos presentes nas biomassas (BASU, 2010). A combustão de biomassa produz gases quentes a temperaturas próximas a 800 e 1000 °C e por meio desse processo é possível queimar qualquer tipo de material lignocelulósico. No entanto, esse processo é mais confiável para aplicação em biomassas com teores de umidade inferiores a 50% (MCKENDRY, 2002; ZHANG *et al.*, 2016).

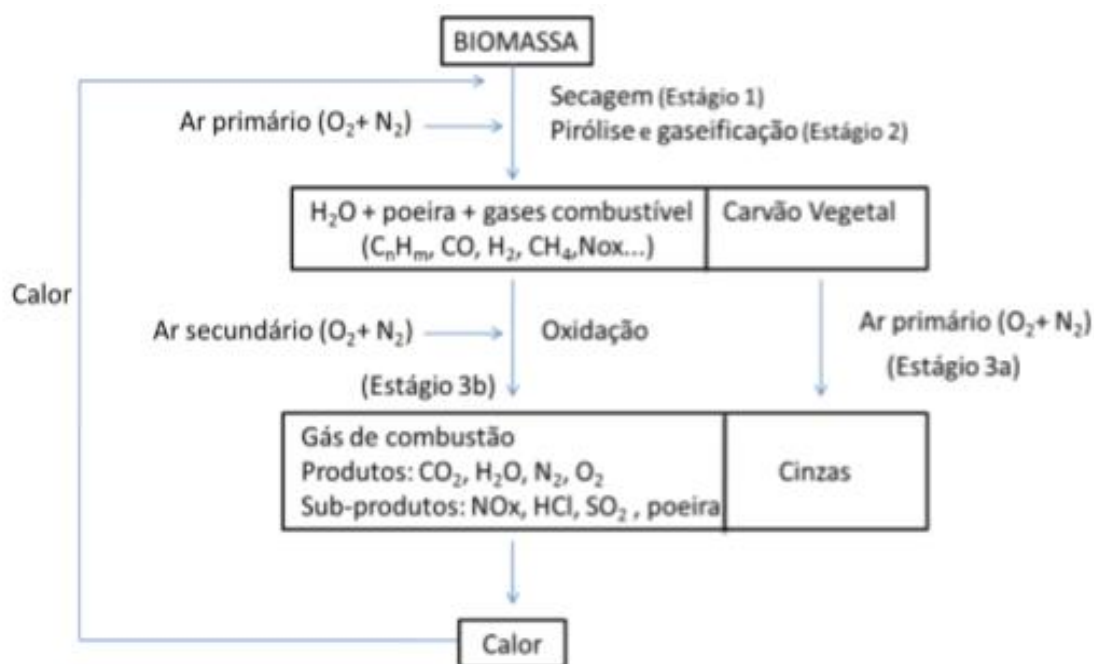


Figura 4- Diagrama representando as principais etapas do processo de combustão de biomassa. Fonte: Adaptado de García *et al.* (2012).

A Figura 4 apresenta o processo de combustão de uma biomassa. O primeiro estágio corresponde à perda de umidade e ocorre em uma temperatura de aproximadamente 110 °C. No segundo estágio, ocorre a pirólise e gaseificação da biomassa na câmara de combustão, gerando gases ricos em CO e CO<sub>2</sub>. No terceiro estágio ocorre a combustão e

oxidação do combustível em temperaturas variando entre 250 e 800 °C e que geram majoritariamente CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e calor (GARCÍA *et al.*, 2012).

O desempenho do processo de combustão em termos de eficiência e emissões gasosas depende das propriedades físico-químicas do combustível, bem como de parâmetros operacionais, como velocidade, temperatura do leito, taxa de alimentação do combustível, etc (KARAN *et al.*, 2011; ISAHAK *et al.*, 2012; PÉCORA *et al.*, 2014). Em relação aos sistemas de combustão, destacam-se os reatores de leito fixos ou fluidizados, reatores com gases de arrasto e em queda livre (LAURSEN *et al.*, 2002; MADHIYANON *et al.*, 2010; CRUZ, 2015; TIPPAYAWONG *et al.*, 2017). Alguns estudos são dedicados à combustão de resíduos agrícolas em sistemas de leito fluidizado, usando a areia como material inerte e agente fluidizador a areia (MADHIYANON *et al.*, 2010; PÉCORA *et al.*, 2014). Esses estudos focaram principalmente em emissões de gases fluorados, eficiência e problemas relacionados aos compostos inorgânicos presentes, os quais são os precursores das aglomerações, incrustações e escórias (deposição e agregação de sólidos junto ao aço constituinte de uma caldeira).

#### 2.6.2 PIRÓLISE

A pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio (atmosfera inerte) e em temperaturas moderadas (450 a 600 °C) durante a liberação dos gases voláteis para converter biomassa em combustível sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gases de baixo peso molecular (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etc.) (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Além disso, a pirólise é um processo industrial utilizado para a conversão de biomassas (KARAN *et al.*, 2011; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Tal processo pode ser dividido em duas subclasses: pirólise lenta e rápida (PATTIYA *et al.*, 2012). O principal benefício da pirólise em comparação com outras tecnologias é a produção de bio-óleo como um produto intermediário, que pode ser transformado em combustível e utilizado pelo setor de transporte (BONASSA *et al.*, 2018).

Para Weerachanchai *et al.* (2011), a primeira fase também chamada de pré-pirólise, ocorre entre 120 e 200 °C com uma ligeira perda ou liberação de pequenas quantidades de umidade (H<sub>2</sub>O), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O segundo estágio é o próprio processo de pirólise, onde ocorre a decomposição real do sólido, acompanhada de uma significativa perda de massa da biomassa (JIMÉNEZ *et al.*, 2006;

SHEN *et al.*, 2015; FERREIRA *et al.*, 2017). Finalmente, na última etapa ocorre a devolatilização contínua do combustível sólido, causada pela maior clivagem das ligações C-H e C-O (MASCHIO, 1992; ZABANIOTOU *et al.*, 2008; SUTTIBAK, SRIPRATEEP e PATTIYA, 2012; ZHANG *et al.*, 2017).

Alguns estudos sobre a utilização de resíduos da colheita de mandioca para a produção de bio-óleo por processos de pirólise foram relatados recentemente por Pattiya (2011) e Pattiya *et al.* (2012). Pattiya (2011) utilizaram rizoma de mandioca como matéria-prima para obter bio-óleo por meio do processo de pirólise rápida em dois tipos de reatores: leito fluidizado (PATTIYA, 2011) e em queda livre (PATTIYA *et al.*, 2012). Karan *et al.* (2011) também utilizaram o rizoma de mandioca em forno metálico laboratorial em atmosfera inerte e identificaram que o rendimento do carvão do rizoma de mandioca possui 11,22% de umidade.

Portanto, os métodos termoquímicos discutidos (combustão e pirólise) podem converter toda a biomassa sem rejeitar qualquer componente (lignina). Também produz uma ampla gama de produtos que podem ser separados para uso posterior (bio-óleo) e atender à demanda local conforme a oferta.

## REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, Ademola; ORSAT, Valerie; RAGHAVAN, Vijaya. Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 64, p.518-530, 2016.

Balanço Energético Nacional (BEN). **Relatório Final 2017**. Disponível [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2017.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf). Acesso: 02.11.17.

BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2: reactions of gasification. **Energy Sources**, v. 30, p. 636-648, 2008.

BASU P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Oxford, UK: Published by Elsevier, 2010.

BONASSA, Gabriela *et al.* Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 82, p.2365-2378, 2018.

BOUDET, A. M. *et al.* Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. **Trends Plant Scienc.**, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BRIDGEWATER AV. **Thermal conversion of biomass and waste: the status**. Birmingham (UK): Bio-Energy Research Group, Aston University, 2001.

CAI, Junmeng *et al.* Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renew.Sust. Energy Rev**, 76:309-322,2017.

CALEGARI, L. FOELKEL, C. E. B.;HASELEIN, C. R.; ANDRADE,J. L. S.; SILVEIRA P.; SANTINI, E. J. Características de algumas biomassas usadas na geração de energia no Sul do Brasil. **Biomass. e Energia**. v.2, n.1, p. 37-46, 2005.

CRUZ, G. **Características físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e a correlação entre suas emissões e os resíduos gerados sob diferentes condições atmosféricas em um forno tubular de queda livre (DTF)**. 2015. 273 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

DEMIRBAS A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Convers Manag**.,41:6:33–46,2000.

EDHIREJ, Ahmed *et al.* Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties.**Intern.J.Biol. Macromolecules**, 101:75-83,2017.

FERREIRA, Sérgio *et al.* Biomass resources in Portugal: Current status and prospects. **Renew. Sustain. Energy Rev**. 78:1221-1235,2017.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). **FAOSTAT**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em 20.07.2018.

GARCÍA, R. *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bior. Technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GUEDES, Raquel Escrivani; LUNA, Aderval S.; TORRES, Alexandre Rodrigues. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **J. Analytical Appl. Pyrolysis**, v. 129, p.134-149, 2018.

IEA (International Energy Agency). **IEA bioenergy annual report**. Disponível em: <[http://www.energytech.at/pdf/iea\\_bereport06.pdf](http://www.energytech.at/pdf/iea_bereport06.pdf)>. Acesso 12.07.2018.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Produção agrícola municipal - agricultura temporária**, 2015. Acesso em:08.11.18.

ISAHAK Wnrw, HISHAM Mwm, YARMO MA, HIN TY. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renew Sust. Energ**.16(8):10–23, 2012.

JIAO, Jianling; LI, Jingjing; BAI, Yu. Uncertainty analysis in the life cycle assessment of cassava ethanol in China. **J. Cleaner Prod.**, v. 206, p.438-451, 2019.

JIMÉNEZ S, BALLESTER J. Particulate matter formation and emission in the combustion of different pulverized biomass fuels. **Combust Sci Technol**,178:65–83,2006.

KARAN Homchat and THAWAN Sucharitakul. The Experimental Study on Pyrolysis of Cassava Phizome Utilizing Flue Gas, **J. Energy**, 13: 20-31,2011.

KREUGER, E., SIPOS, B., ZACCHI, G., SVENSSON, S.-E., BJÖRNSSON, L. Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: The benefits of steam pretreatment and co-production. **Bioresour. Technol.** 102:3457–3465,2011.

LAURSEN K, GRACE JR. Some implications of co-combustion of biomass and coal in a fluidized bed boiler. **Fuel Process Technol**,76:77–89, 2002.

LIU B, WANG F, ZHANG B, BI J. Energy balance and GHG emissions of cassava based fuel ethanol using different planting modes in China. **Energy Policy**,56:10–20, 2013.

MADHIYANON T., SATHITRUANGSAK P., SOPONRONNARIT S. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC) **Appl. Therm. Eng**,30:347–353,2010.

MALKINA IG, PYKH YA. **Sustainable energy resources, technology and planning**. Southampton (UK): WIT Press,2002.

MASCHIO G, KOUFOPANOS C, LUCCHESI A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. **Bioresour Technol**,42:219–31, 1992.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002a.

Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (BEN)- **Relatório Final de 2017**.Disponível em:[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2017.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf) . Acesso em: 03.08.2018.

MOHAN D, PITTMAN CU, STEELE PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy Fuels**,20:848–89,2006.

MOOD, Sohrab Haghighi *et al*. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renew. Sust. Energy Reviews**, 27:77-93,2013.

NONHEBEL, S. Energy from agricultural residues and consequencesfor land requirements for food production. **Agricultural Systems**. Holanda: Elsevier, v. 94, p. 586–592, 2007.

NUNES, L.j.r.; MATIAS, J.c.o.; CATALÃO, J.p.s.. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 53, p.235-242, 2016.

OGUNTUNDE, Pelumi E. *et al*. Data analysis on physical and mechanical properties of cassava pellets. **Data In Brief**, v. 16, p.286-302,2018.

PANWAR, N.; KOTHARI, Richa; TYAGI, V. Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. **Renew.Sust. Energy Rev.**, v.16, n.4,p.1801-1816,2012.

PARK, Y.K., YOO, M.L., HEO, H.S., LEE, H.W., PARK, S.H., JUNG, S.C., PARK, S.S., SEO, S.G. Wild reed of Suncheon Bay: potential bio-energy source. **Renew. Energy** 42:168–172,2012.

PATTIYA, Adisak; SUKKASI, Sittha; GOODWIN, Vituruch. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**.44:1067-1077,2012.

PATTYIA, Adisak. Thermochemical characterization of agricultural wastes from Thai cassava plantations, Energy Sources, Part A Recover. **Util. Environ. Eff.** 33 (8):115-124,2011.

PÉCORA, Arai A.b. *et al.* Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical–chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors. **Fuel Process. Tech.**, v. 124, p.188-197, 2014.

PEREIRA, S.; COSTA, M. Short rotation coppice for bioenergy: From biomass characterization to establishment – A review. **Renew. Sust. Energy**,74: 1170-1180.2017.

PHILLIPS VD, KINOSHITA CM, NEILL DR, TAKAHASHI PK. Thermochemical production of methanol from biomass in Hawaii. **Appl Energy**. 35:167–75,1990.

PORTUGAL-PEREIRA, Joana et al. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **B. Bioenergy**, v. 81, p.521-533, 2015.

RODRIGUES, A. L. P. et al. Application of cassava harvest residues (*Manihot esculenta* Crantz) in biochemical and thermochemical conversion process for bioenergy purposes: A literature review. **African J.Biotech.**, v. 17, n. 3, p.37-50,17,2018.

SHEN, Yanwen et al. A thermochemical–biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. **Biotech. Advances**, 33: 1799-1813, 2015.

SORAPIPATANA C, YOOSIN S. Life cycle cost of ethanol production from cassava in Thailand. **Renew Sust Energy Rev**.15(2):3–9,2011.

SUTTIBAK, Suntorn; SRIPRATEEP, Keartisak; PATTIYA, Adisak. Production of Bio-oil via Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in a Fluidised-Bed Reactor.**EnergyProcedia**,14:668-673,2012.

TAN, Xiaoyan et al. Effect of growth period on the multi-scale structure and physicochemical properties of cassava starch. **Intern.J.Biologic. Macromol.**,101:9-15, 2017.

TIPPAYAWONG, Nakorn et al. Biochar Production from Cassava Rhizome in a Semi-continuous Carbonization System. **Energ. Procedia**, v. 141, p.109-113, 2017.

TOKLU E, GÜNEY MS, IŞIK M, COMAKLI O, KAYGUSUZ K. Energy production, consumption, policies and recent developments in Turkey. **Renew. Sust. Energy Rev** 14 (1):72–86,2010.

TORQUATO *et al.* New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere: validation and application to different biomasses. **J.Therm.Anal. Calorim**, 128:1-14,2017.

VAN VELDEN, M., BAEYENS, J., BREMS, A., JANSENS, B., DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renew. Energy** 35:232–242,2010.

VEIGAS, João Paulo Soto et al. Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. **Renewable Energy**, 93:691-699,2016.

WEERACHANCHAI, P., TANGSATHITKULCHAI, C., TANGSATHITKULCHAI, M. Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue. Korean **J. Chem. Eng.** 28:2262–2274,2011.

WELFLE, Andrew. Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. **Biomass Bioenergy**, 105: 83-95,2017.

XU, Dikai *et al.* A novel chemical looping partial oxidation process for thermochemical conversion of biomass to syngas. **Applied Energy**, v. 222, p.119-131, 2018.

ZABANIOTOU, A. et al. Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature. **Fuel**,87:834–843,2008.

ZHANG, Huiyan et al. Fast pyrolysis of cellulosic ethanol solid residues with high ash and lignin contents in a fluidized bed. **J. Analytic. Appl. Pyrolysis**, v. 128, p.217-223, 2017.

ZHANG, Kai et al. Catalytic Conversion of Cassava Residues to Ethylene Glycol Via a One-Pot Hydrothermal Reaction. **Wast. Biomass Valor.**, v. 8, n. 7, p.2443-2450, 2016.

ZHAO, Xiaoli et al. Public preferences for biomass electricity in China. **R. Sust. Energy Rev.**, v. 95, p.242-253, 2018.



### 3 CAPÍTULO I: Artigo publicado na revista *African Journal of Biotechnology* (JCR: 0.53 – Qualis: B1)

#### **Application of cassava harvest residues (*manihot esculenta crantz*) in biochemical and thermochemical conversion process for bioenergy purposes: a literature review**

**Alyson L. P. Rodrigues<sup>1</sup>, Glauber Cruz<sup>1,2</sup>, Maria E. P. Souza<sup>2</sup> and Wolia C. Gomes<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ceuma University, Master Science in Environmental, Rua Josué Montello 01, 65075-120 - Jardim Renascença II, São Luís - Maranhão, Brazil.

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Federal University of Maranhão, Avenida dos Portugueses 1966, 65080-805 - Vila Bacanga, São Luís - Maranhão, Brazil.

Received 15 November, 2017; Accepted 10 January, 2018

Bioenergy production from biomass and agricultural wastes has gained significant interest due to rising fossil fuel prices and their decrease in air pollutant emissions. This review paper evaluates the state-of-art for the several applications from cassava harvest residues and their use in bioenergy industry, using different thermochemical and biochemical processes. Regarding the great available literature for this biomass, several pretreatment techniques, including mechanical, chemical, biological, thermal, ultrasonic and wet explosion were observed. The use of cassava harvest residues for the biochemical pretreatments, for example, hydrolysis, fermentation and thermochemical processes, such as direct combustion, gasification, pyrolysis, fast pyrolysis and oxy-fuel combustion was also discussed. Therefore, studies are necessary in order to understand that the use of cassava residues in thermal processes can increase the viability of this feedstock for biofuels production and/or in power co-firing units. After extensive study, it was observed that informations are still lacking about the use of cassava harvest residues in other conversion processes, thus, new studies to discover more on the use of this biomass, in order to extend their application in the bioenergy market is encouraged.

**Key words:** *Biomass, cassava, harvest, processes, residues, biochemical, thermochemical.*

### **3.1 Introduction**

The main issues faced by many developed and developing countries around world are actually the future energetic security and inadequate use of natural resources (Naqvi et al., 2018; Ferreira-Leitão et al., 2010). The geopolitical, environmental and economic scenario requires the urgente development of renewable energy resources and, in particular, bioenergy, for example, biomasses (Welfle, 2017).

Biomasses are found abundantly in nature and can be conveniently generated in most non-urban configurations (Ozturk et al., 2017). Generally they are classified into two types: natural materials and derivatives (Toklu et al., 2010). Biomass resources are subdivided into some categories: agricultural production wastes, energy crops, agriculture processing, urban organic, urban pruningwoods and woods mill (Nansaior et al., 2013; Main-Knorn et al., 2013). Conversion of biomass into energy is an alternative that will

mitigate negative socioenvironmental impacts, such as rural unemployment and global warming (Mckendry, 2002; Okudoh et al., 2014; Ozturk et al., 2017; Long et al., 2013). Bioenergy from biomass is a clean technology, safe and renewable resource, and is considered as a potential alternative to partially replace fossil fuels, which will decrease in the future (Ali et al., 2017).

Agroindustrial wastes derived of the crop harvest and food processing are examples of renewable resources and can be used as feedstock for generating of bioenergy (Simangunsong et al., 2017; Pereira et al., 2017). In 2011, Food and Agriculture Organization (FAO) estimated in their annual report that approximately one-third of all food produced for human consumption worldwide is discarded, representing about 1.3 billion metric tons of wastes per year (Kreuger et al., 2011). Despite the large amount of agricultural wastes generated worldwide, their use as biofuel is still irrelevant, mainly due to limited information on its thermochemical characteristics (Ion et al., 2013).

The traditional use of lignocellulosic biomass was by many years limited to burning for cooking and heating, which led to significant negative environmental impacts such as land degradation and desertification (Lynd et al., 2015). By means of thermochemical and/or biochemical conversion routes, the lignocellulosic biomass can be converted into energy or bioenergy transporters. Thermochemical conversion uses thermal and chemical processes for producing energy products from biomass, including combustion, pyrolysis, oxy-fuel combustion, gasification and liquefaction (Goyal et al., 2008; Cruz and Crnkovic, 2016; Cai et al., 2017).

The bioenergy production from biomass or agricultural wastes has gained significant interest also due to rising fossil fuel prices (Pereira et al., 2017). Several studies determined the physicochemical characteristics of crop residues, such as corn cobs and straws, rice and coffee husks, pine sawdust, olive and tucumã seeds, sugarcane bagasse among others (Graham et al., 2007; Donaldson et al., 2001; Berndes, 2003; Ezui et al., 2015; Cruz et al., 2017; Veiga et al., 2016). However, detailed information on the use of cassava harvest residues for the different energetic applications is still missing.

Cassava is a perennial plant of the genus *Manihot esculenta* Crantz. The main producer countries of cassava in world are Nigerian, Brazil, Thailand and Ghana, in order (Suttibak; Sriprateep; Pattiya, 2012). Cassava is a shrub cultivated extensively as an annual crop in tropical and subtropical regions, and their root is an edible starchy tuberous (Edhirej et al., 2017) and their residues are available in the fields after harvest (Zhang, 2003). The roots are collected and transported, while some stems are used for crop replating and most of the green mass is left in soil, which, decompose and some nutrients return to the soil (Isahak et al., 2012; Sorapipatana et al., 2011; Liu et al., 2013; Sánchez et al., 2017).

It was noted that few papers discuss the use of cassava residues by thermochemical processes as energy source. Pattiya (2011) characterized the cassava wastes for using as fuel in Thailand and classified the stalks and seed stem as residues, characterizing them physically and chemically. Wei et al. (2015) discussed the possibility of extracting starch from cassava branches for producing ethanol and also evaluated aspects such as the production origin region. Veiga et al. (2016) sought to quantify and characterize cassava harvest residues by thermogravimetric analysis in oxidizing and inert atmospheres for studying the residues behavior as biofuel.

Due to the several factors reported above, this review paper it is justified, for allowing a works compilation that demonstrate the importance of the characterization from cassava harvest residues and the use in bioenergy industry. Regarding to available literature, it was observed that several pretreatment techniques, including mechanical,

chemical, biological, thermal, ultrasonic and wet explosion can be employed for this biomass. It is also discussed the use of cassava harvest residues for the thermochemical processes (direct combustion, gasification, pyrolysis, fast pyrolysis and oxy-fuel combustion).

### 3.2 Characteristics of the cassava

#### 3.2.1. What is cassava?

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is a tubercle from 5 up to 10 cm in diameter and from 15 up to 35 cm in length (Fig. 1). It is cultivated in almost all tropical countries and grows in degraded soils, where none other crop else can grow (Kuiper, 2007). Furthermore, cassava can be harvested anytime between 8 and 24 months after planting (Daff, 2010; Okudoh et al., 2014).



Fig. 1. Cassava tubers: (A) root with stems attached; (B) root without stems attached  
(Okudoh et al., 2014)

Regarding to cassava starch, this has several industrial applications and create a huge global business. The raw material is manioc roots. The starch content in the cassava roots varies from 20 to 32% and depends of the region, climate, soil type and crop, while water content in the cassava roots is about 60% (Chavalparit et al., 2009; Kristensen et al., 2013).

Dry cassava pulp, a residue from starch production, contains around 50% of this polysaccharide and 43% insoluble dietary fiber (dry weight basis). Such pulp when discarded in inappropriate places causes damage to the environment and diseases proliferation in humans transmitted by animals (Tan et al., 2017). Authors reported to recovering of the starch via sonication or enzymatic hydrolysis of their fibrous content, using a multi-enzyme mixture of cellulase and pectinase (Agyepong et al., 2017). The pulp, also called cassava fibrous wastes or bagasse, contains between 30 and 50% of starch content (dry weight basis) and cellulose and hemicellulose levels of 24.99 and 6.67% (w/w), respectively (Sriroth et al., 2000).

After the removal of the tuberous roots, the cassava crop residues and plant shoots are estimated from 144 to 257%. Use of cassava stems, leaves as forage or addition of roots wastes to prepare feed flour is justified, due their nutritional value and high forage yield per hectare (Bose et al., 1984). Several steps are involved in cassava roots processing to obtain industrial products, such as starch and cassava flour (tapioca): peeling and washing, grating, pressing, disintegration, sifting, drying, milling and screening (Tan et al., 2017).

#### 3.2.2. Cassava Composition

Tubercle of cassava is organically rich in starch and carbohydrates, also containing small amounts of protein, vitamins and minerals (Lancaster et al., 1982). The protein contents of the in natura and dry cassava are 1 and 1.41%, respectively (Table 1). Soccol (1996) reported that in natura cassava tubers has moisture 65%; 0.9% of ash and 0.03% of phosphorus (P).

Table 1. Physical-chemical properties of cassava tubers (100 g)

| <b>Composition</b>          | <b>Units</b> | <b>Fresh weight</b> | <b>Dry weight</b> | <b>References</b>      |
|-----------------------------|--------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| <b>Calories</b>             | cal          | 135                 | 335               | Okudoh et al., 2014    |
| <b>Peel</b>                 | %            | 10 – 20             | n. a.             | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Cork layer</b>           | %            | 0.5 – 2.0           | n. a.             | Kuiper et al., 2007    |
| <b>Edible portion</b>       | %            | 80 – 90             | n. a.             | Soccol, 1996           |
| <b>Moisture</b>             | %            | 62 – 66             | 15 - 19           | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Total solids (TS)</b>    | %            | 38                  | 81                | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Volatile solids (VS)</b> | %            | 99                  | 98                | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Protein</b>              | g            | 1                   | 1                 | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Total nitrogen</b>       | %            | 0.22                | 0.46              | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Lipid</b>                | g            | 0.20                | 0.50              | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Starch</b>               | g            | 18 – 32             | 81                | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Fibre</b>                | g            | 1.10                | 1.20              | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Carbohydrate</b>         | %            | 35                  | n. a.             | Kuiper et al., 2007    |
| <b>Total carbon (TC)</b>    | %            | 19                  | 40                | Soccol, 1996           |
| <b>Ash</b>                  | g            | 0.9 – 1             | 2                 | Lancaster et al., 1982 |
| <b>Calcium</b>              | mg           | 26                  | 96                | Lancaster et al., 1982 |

|                   |    |       |       |                           |
|-------------------|----|-------|-------|---------------------------|
| <b>Phosphorus</b> | mg | 32    | 81    | Lancaster et al.,<br>1982 |
| <b>Iron</b>       | mg | 1     | 8     | Lancaster et al.,<br>1982 |
| <b>Sodium</b>     | mg | 2     | n. a. | Lancaster et<br>al.,1982  |
| <b>Potassium</b>  | mg | 394   | n. a. | Lancaster et al.,<br>1982 |
| <b>B2 Vitamin</b> | mg | 0.04  | 0.06  | USDA, 2003                |
| <b>C Vitamin</b>  | mg | 34    | 0.00  | USDA, 2003                |
| <b>Niacin</b>     | mg | 0.60  | 0.80  | Lancaster et al.,<br>1982 |
| <b>Cyanide</b>    | %  | n. a. | 2     | Lancaster et al.,<br>1982 |

n. a. not available

The main composition of the cassava is starch and carbohydrates, proteins, vitamins and minerals trace (Lancaster et al., 1988). The carbohydrate contents of the in natura cassava were estimated at 35% (Kuiper et al., 2007). Montagnac et al. (2009) assumed the carbohydrate content of the whole cassava root, peeled roots as 37.9%, 31% and 28.8%, respectively. It also contains significant amounts of calcium (Ca), phosphorus (P), zinc (Zn), magnesium (Mg), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), potassium (K) and vitamins, such as C, folates, thiamine, pyridoxine (B6 vitamin), ribofin and pantethenic acid. Another important feature of this biomass is their high oxygen content, which can be higher than 35%, approximately, ten times higher than that the high-grade coal, which is below 4% (Demirel, 2014).

Torquato et al. (2017) used the thermogravimetric analysis (TG) to perform the proximate analysis for several biomass samples. This method describes the determination of moisture, fixed carbon, volatile materials and ash. Veiga et al. (2016) also used thermogravimetric analysis for samples from three cassava plant parts, i.e. seed stem, coarse and fine stems.

Veiga et al. (2016) presented results of elemental analysis for the different crops and cassava varieties and observed that few variations were found between the different plant parts, except for nitrogen (N), which presented highest amounts, i.e. 1.7% for thin stems and 0.27% for thick stems. In other cassava varieties (IAC 14 and IAC 90) the N concentration ranged between 0.55 and 0.80%, respectively. It was observed that knowledge of the N content is necessary for estimating the nitrogen oxide (NO) formation through the NO-fuel mechanism in wastes combustion processes (Pattiyia et al., 2011).

Veiga et al. (2016) presented in their study the amount of cellulose, hemicellulose and lignin of parts from cassava harvest residues, as shown in Table 2. It was observed that cellulose amount ranged from 37 to 41%; hemicellulose between 11 and 12 and lignin from 17 to 23%, indicating to be a lignocellulosic material characteristic.

Table 2. Amount of cellulose, hemicellulose and lignin of parts from cassava residues (Veiga et al., 2016)

| <b>Cassava Parts</b> | <b>Cellulose</b> | <b>Hemicellulose</b> | <b>Lignin</b> |
|----------------------|------------------|----------------------|---------------|
| <b>Seed stem</b>     | 39.93            | 11.73                | 17.87         |
| <b>Thin stalk</b>    | 37.67            | 11.77                | 22.60         |
| <b>Thick stalk</b>   | 40.73            | 12.14                | 20.05         |

Table 3 presents the chemical composition of cassava wastes and comparison with other biomasses commonly used for biofuel, such as sugarcane bagasse, rice straw, yard waste, switch grass, wheat straw and eucalyptus. In general, cassava garbage characteristics resemble most other biomasses, considering elemental analysis (Veiga et al., 2016).

Table 3. Chemical composition of cassava wastes to comparison with other typical biomasses

| <b>Elemental composition<br/>% (dry basis)</b> | <b>Cassava waste<sup>1</sup></b> | <b>Sugarcane bagasse<sup>2</sup></b> | <b>Rice straw<sup>3</sup></b> | <b>Yard waste<sup>3</sup></b> | <b>Switch-grass<sup>3</sup></b> | <b>Wheat straw<sup>4</sup></b> | <b>Eucalyptus<sup>4</sup></b> |
|------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| <b>C</b>                                       | 44.12                            | 40.34                                | 38.24                         | 41.54                         | 46.68                           | 44.92                          | 50.15                         |
| <b>H</b>                                       | 6.44                             | 5.66                                 | 5.20                          | 4.79                          | 5.82                            | 5.46                           | 7.45                          |
| <b>O</b>                                       | 48.62                            | 47.91                                | 36.26                         | 31.91                         | 37.38                           | 41.77                          | 39.64                         |
| <b>N</b>                                       | 0.81                             | 0.58                                 | 0.87                          | 0.85                          | 0.77                            | 0.44                           | 0.50                          |
| <b>S</b>                                       | <0.2                             | 0.17                                 | 0.18                          | 0.24                          | 0.19                            | 0.16                           | 0.02                          |
| <b>Cl</b>                                      | <0.3                             | 0.26                                 | 0.58                          | 0.30                          | 0.19                            | 0.23                           | 0.55                          |

<sup>1</sup>Veigas et al. (2016); <sup>2</sup>Bizzo et al. (2014); <sup>3</sup>Jenkins (1998); <sup>4</sup>Cuiping et al. (2004)

### 3.2.3. Cassava cultivation

Cassava belongs to the family Euphorbiaceae. This crop grows on infertile land with minimal need of chemical products, such as fertilizers, herbicides and insecticides; making it one of the cheapest and most sustainable agro-based feedstocks. Cassava is cultivated primarily in tropical climate, with approximately 70% of their production, occurring in subtropical and tropical regions. It is mainly cultivated by small-scale farmers in Africa, Latin America and Asia (Zhang et al., 2016).

Cassava is replanted, using the cut stem in their harvest. This stems are cut, ranging from 20 to 25 cm long and planted in a slanting or angular position of 45°, burying them in the soil with one-third of their stems above of the surface, ensuring that lateral buds point for the sun direction, making that the same germinates (Edhirej et al., 2017). Conventionally, it is recommended that the stems are planted at a spacing of 1×1 m on the crest of ridges or mounds, which will give a plant population of 10,000 stands ha<sup>-1</sup> (Agyepong et al., 2017).

### 3.3 Main techniques of pretreatments for the cassava biomass - An overview

Agricultural biomasses (focus of this review paper) present physical-chemical properties that can be considered for thermal engineering applications, such as: density, fluxability, grindability, moisture sorption, ash and volatile materials content, thermal properties and energy content. Therefore, it is necessary for choosing the correctly pretreatment techniques (Cai et al., 2017).

Generally, technologies of pretreatment are subdivided into three major groups, i.e., thermal, chemical and biological. Although each method presents some advantages, one specific method not can be applied for all biomasses type. Fundamental understanding of various technologies of pretreatment, different biomass composition, the relationship between feedstock composition and pretreatment methods, can match significantly the best pretreatment method or combinations of this for a specific feedstock.

Biomass pretreatment for the reduction of their recalcitrance is a necessary step for the bioethanol production (Himmel, 2007). Therefore, main components of the cassava (bark, stem and leaves) need to be pretreated to unlock their cellulose and hemicellulose contents, which compose more than 50% of their dry weight (Mohd Aripin et al., 2013; Nanssou et al., 2016).

#### 3.3.1. Mechanical Pretreatment

Mechanical pretreatment used in some biomasses is essential to improve particle distribution and densification, enzymatic accessibility and bioconversion affectivity (Peltola et al., 2004). According to Barakat et al. (2014), such pretreatment also increases porosity and bulk density, improves flow properties and generates new surface areas, without the production of toxic side streams.

These pretreatments involve the physical dispersion of substrate components, reducing particle size and increasing the available surface area (Liau et al., 2011). For the cassava biomass, this reduction in particles size facilitates a faster moisture adsorption and makes nutrients readily available to the microorganisms, that are responsible for anaerobic fermentation and therefore, leads a better methane gas production (Salomoni et al., 2011). The mechanical breakdown that usually occurs in the cassava cell walls can be monitored by increasing the oxygen-soluble chemical (COD) content of the substrate.

The mechanical methods need an initial energy to disrupt noncovalent forces between the cassava cells (Muñoz et al., 2006). Chemical modifications of the organic matrix rarely are observed, and when these occur, not are significant (Barakat et al., 2014). Peltola et al. (2004) observed an increase of approximately 60% in soluble COD content by using mechanical pretreatment for samples of municipal solid wastes (MSW). However, more researches need to be carried out, focusing on the efficiency of this pretreatment for cassava residues, as well as the particle size effect of this biomass for the methane production via anaerobic fermentation processes.

In addition, this mechanical method has been applied to maintain the integrity of plant enzymes and improve the digestion of energy crops. For cassava biomass, the main problem in the use of this method is the energy required for their milling, which can compensate the gains obtained in the biogas production (Buaban et al., 2010).

As can be seen, there are some advantages and disadvantages for this pretreatment technique. For example, using an agitated ball mills, a solubilization among 10 and 30% and an increase from 10 to 20% in the biogas production can be obtained (Buaban et al., 2010; Liau et al., 2011). On the other hand, main disadvantages for using of this technique are the capital and operational costs (Salomoni et al., 2011).

#### 3.3.2. Chemical Pretreatment

Chemical pretreatments such as acid, alkaline or ozone can be used, which enable a solubilization from 30 to 60% for the insoluble substrates (Silverstein, 2007). Ozone treatment produced a 4100% increase in the biogas production, while alkaline treatment produced from 25 to 100% increase in biogas yields, as well as in the methane production (Edhirej et al., 2017). The main disadvantage of chemical treatment lies with the cost for acquiring the chemicals. Ozone treatment is highly economical into a commercial scale (Mosier et al., 2005). Zhang et al. (2011) used this method for the cassava treatment and reported methane yields of 259.46 mL g<sup>-1</sup> of volatile materials destroyed.

Hydroxides of sodium (NaOH), potassium (KOH), calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) and ammonium (NH<sub>4</sub>OH) are the alkali pretreatments more used for the bioethanol production (Rabelo, 2010; Rezende et al., 2011; Cruz et al., 2017). The Ca(OH)<sub>2</sub> used in this process can be recovered using lime kiln technology (Cai et al., 2017). This method is also known for causing chemical swelling in the cellulose fibrous (Mosier et al., 2005; Cruz et al., 2017), in which, occur saponification reactions and salvation, leading to the disruption of the cross-links between hemicellulose and other components; hence, increasing the biomass porosity (Sun et al., 2002; Cruz et al., 2017). More specifically, cross bonds between ester, lignin and xylan are disrupted, producing the delignification process. Comparatively, alkaline pretreatments are performed at lower temperatures, approximately 60°C and not require complex reactors that are appealing to be employed on farms (McIntosh et al., 2010).

Acid pretreatment, in particular, using sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) is the most employed chemical pretreatment for lignocellulosic biomass, where polysaccharides (mainly hemicellulose) are hydrolyzed to monosaccharides, leading to higher accessibility of cellulose to enzyme hydrolysis (Rabelo, 2010; Rezende et al., 2011; Cruz et al., 2017). Acid pretreatment can be performed either under low acid concentration and high temperature or under higher acid concentration and lower temperature (Taherzadeh et al., 2008). According to Xu et al. (2007) soybean straw samples were soaked in ammonia liquor (10% NH<sub>4</sub>OH) for 24 hours at room temperature, and observed that their hemicellulose and lignin contents decreased by 41.45% and 30.16%, respectively. Generally, to use concentrated acid is more economical, when the process is performed at low temperatures (Girio et al., 2010; Mood et al., 2013).

Zhang et al. (2011) investigated the cassava residues pretreatment by thermally diluted sulfuric acid hydrolysis by means of statistically designed experiments. Results obtained indicated that the hydrolysis, using dilute sulfuric acid, is adequate to predict the ideal pretreatment condition, which showed be effective for cassava wastes pretreatment, increasing the methane yield. Martín et al. (2017) carried out the chemical characterization of cassava stems from different origins (South China 205-SC205, Xinxuan 048-XX048 and South China 5-SC5), where submitted the cassava stems to a saccharification, including starch hydrolysis, pretreatment with sulfuric acid or 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and enzymatic hydrolysis of cellulose. Pretreatment with OAc resulted in 20% higher glucan conversion than pretreatment with acid.

The use of these chemical pretreatments also presents some advantages and disadvantages. For instance, with the alkaline method a solubilization ranging from 30 to 60% can be obtained (Taherzadeh et al., 2008), although the increase of non-biodegradability materials is the main disadvantage for using this technique. Ozone technology can improve the solubilization at 30%, but this pretreatment cause the cell structure destruction (Mshandete et al., 2008).

### 3.3.3. Biochemical Pretreatment



Among pretreatments different for the biomasses discussed in this review paper, biochemical pretreatments present advantages, such as simplicity in experimental operation and low capital investment, which makes them more attractive (Mshandete et al., 2005; Chen et al., 2010). Biochemical pretreatments commonly use microorganisms, such as brown, white and soft rot fungi for the lignin degradation and hemicellulose from lignocellulosic biomasses (Sindhu et al., 2016). Second Sindhu et al. (2016) biochemical pretreatments, using white rot fungi, that are able to degrade lignin, seems very promising, because consume less energy and not damage the environment. Currently, studies are being performed for detecting the alterations in the structure, chemistry composition and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass after biological pretreatment (Chen et al., 2010). Shen et al. (2015) reviewed two hybrid processes, including the characteristics of fermentative substrates produced in the thermochemical stage and microbial utilization of these compounds in the fermentation stage.

Zang et al. (2011) analyzed the cassava residues pretreatment with distillery wastewater mixture by anaerobic digestion, using a microbial consortium as inoculations in batch bioreactors at 55 °C. Results showed that maximum methane yield of 259.46 mL g<sup>-1</sup> volatiles materials for cassava residues was obtained for 12 h pretreatment by a microbial consortium, which was 96.63% higher than control, i.e. 131.95 mL g<sup>-1</sup> volatiles materials.

#### 3.3.3.1 Biogas production

Biogas is produced from anaerobic digestion (AD) of organic materials by microbes. AD is a microbial decomposition process of organic materials in oxygen absence for biogas production. AD occurs in four stages: hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis (Wang et al., 2012). Biogas is constituted mainly by methane, carbon dioxide and hydrogen sulphide traces, ammonia, hydrogen and nitrogen. Methane is the component that provides the high energy value (Balat et al., 2009). HHV of biogas ranges from 5000 to 7000 kcal m<sup>-3</sup> (depend methane content).

In practice, different substrates spectrums are combined into AD process. This AD process is called anaerobic co-digestion (ACD) process. ACD processes are known for biogas synergistic yield, because combination yield is higher than sum of AD individual yields (Khalid et al., 2011).

Adelekan and Bamgboye (2009) studied the ACD productivity of several mixture ratios of cassava peels with livestock wastes (poultry, piggery and cattle) and concluded that for each case, ACD produced improvement in the biogas yield. Also observed that each mixture provided the best yield in the 1:1 constituents ratio by mass. For any ratio, ACD with piggery wastes presented the best yield, followed by cattle and poultry wastes.

#### 3.3.4. Thermal Pretreatment

According to Ferrer et al. (2004), thermal pretreatment can increase the biogas production and methane yield of certain substrates, but is not an effective technique in all cases. For example, thermal pretreatment of hyacinth water at 80°C increased slightly the solubility, with few or no effect on the anaerobic digestion (Ferrer et al., 2004). Pasteurization process of abattoir wastes at 70°C for 1 h, produced a fourfold increase in methane yields, but the application of this pretreatment not can be generalized for the different biomasses (Faloye and Kana, 2017).

For Chandra et al. (2012) temperatures below 100 °C are used to breakdown plant cells, increasing membrane fluidity and hydrolyzing polymers, resulting in a soluble COD release of approximately 35%. This thermal method causes modifications in the chemical equilibrium of the exopolymers in the lignocellulosic biomasses.

Thermal pretreatment was applied by Aruwajoye, Faloye and Kana (2017) for the optimal release of fermentable sugar from cassava husks. The authors used the response surface design method to investigate the effect of immersion temperature, immersion duration and autoclave, acid concentration and solid loading on the sugar yield reduction, obtaining optimal pretreatment conditions and immersion temperature of 69.62 °C. Thermal pretreatment may be used for cassava, but their cost must be weighed against the benefits derived from increased biogas production rates (Norberg, 2004).

#### 3.3.5. Ultrasonic Pretreatment

Pretreatments based to ultrasound irradiation has been employed as isolated technique or combined with other technologies. Such combinations include acid pretreatments, alkaline, ionic liquid and ozone or with a physical technique, for example, microwave irradiation, thermal and supercritical carbon dioxide, for the pretreatment of lignocellulosic biomasses and wastes for improving biofuel production (Saifuddin et al., 2009; Erden et al., 2010; Tian et al., 2016).

Ultrasound present a spectrum ranging between 20 and 10 MHz and their tone is above of human hearing, which can detect sounds up to 16 kHz (Mood et al., 2013). This process catalyzes depolymerization of biopolymers, emulsification, vegetables tanning oils extraction from almond, ginger, and wood seeds (Bundhoo; Mohee, 2017).

Tian et al. (2016) reported that some applications of the irradiation processes via ultrasound can be implemented on municipal wastewater pretreatment to disrupt flocks, production of biodiesel from microalgae and bioethanol from cassava chips. Laboratory scale studies using ultrasonic pretreatment showed that solubilisation degree was between 30 and 90% and increase in the biogas production from 5 up 70% (Bundhoo; Mohee, 2017). Lehne et al. (2000) reported that use of this technique promote a reduction in the average particle size, increasing the disintegration degree of the sewage sludge samples, however this may not be suitable for energy crops such as cassava.

Vera et al. (2004) used ultrasound 20 kHz and the power supply was 500 watts to disintegrate sewage sludge and consequently, this technique increased the fermentation rates, but may not be suitable for lignocellulosic biomass. For cassava biomass, the use of ultrasound pretreatment can not be ideal, due to the requirement of a high energy for disintegrating of the cell walls (Clarke, 1999; Saifuddin et al., 2009).

#### 3.3.6. Wet explosion pretreatment

The wet explosion process was developed as a combination of thermal and chemical oxidation to treat high biomass concentrations. However, biogas production was not significantly increased by this technique (Chandra et al., 2013). Wang et al. (2012) used wet explosion pretreatment for enhancing methane production from energy crops, such as cassava and other agricultural residues. The results showed an increase in the sugars release after pretreatment, but not implying at higher methane yield (Wei et al., 2015).

#### 3.3.7. Steam explosion pretreatment

Steam explosion pretreatment is an extensively investigated thermomechanical and chemical method, involving the structural components breakdown of lignocellulosic materials by steam-heating and shearing mechanical, i.e. due to sudden decompression, moisture evaporation and glycosidic bonds auto-hydrolysis (Mood et al., 2013; Cai et al., 2017). In this process, biomass particles are heated using pressurized steam, with pressure between 20 and 50 bar, and temperature ranging from 160 to 270 °C, during few minutes. After this step, the pressure is released to atmospheric pressure, condensed moisture evaporates and lignocellulosic matrix desegregation takes place (Mabee et al., 2006; Mood et al., 2013). Okudoh et al. (2014) related that this pretreatment causes

hemicellulose hydrolysis, lignin transformation due to high temperature and increases cellulose crystallinity, promoting crystallization of the amorphous portions.

Comparison between the effects of different pretreatments on the chemical composition and structural of lignocellulosic biomasses and their possible limitations are presented in Table 4.

Table 4. Effects of different pretreatments on the chemical composition and structural of lignocellulosic biomasses

| Pretreat<br>ment<br>method   | Increas<br>e<br>specific<br>surface | Hemicellul<br>ose removal<br>and<br>solubilizati<br>on | Lign<br>in<br>rem<br>oval | Inhibitor<br>compounds<br>formation | Drawback and<br>disadvantages                                                                                |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Physical                     | ++ <sup>a</sup>                     | —                                                      | —                         | —                                   | High energy consumption                                                                                      |
| Acid                         | ++                                  | ++                                                     | +                         | ++                                  | Equipment corrosion,<br>degrading produce sugar,                                                             |
| Alkaline                     | ++                                  | +                                                      | ++                        | +/-                                 | neutralization of<br>pretreated slurry                                                                       |
| Ionic<br>liquid              | ++                                  | +                                                      | +                         | —                                   | High cost of ionic liquid                                                                                    |
| Organosol<br>v               | ++                                  | ++                                                     | ++                        | —                                   | Recovery and recycle of<br>solvent by evaporation,<br>high cost                                              |
| Steam<br>explosion           | ++                                  | ++                                                     | +/-                       | ++                                  | Incomplete disruption of<br>lignin-carbohydrate<br>matrix,                                                   |
| CO <sub>2</sub><br>explosion | ++                                  | ++                                                     | —                         | —                                   | High pressure<br>requirement, does not<br>affect on lignin and<br>hemicellulose                              |
| Biological                   | ++                                  | +/-                                                    | ++                        | —                                   | Low hydrolysis rate,<br>large space requirement,<br>watchful control<br>condition of<br>microorganism growth |

### 3.4 Thermochemical conversion processes

Current technologies available for converting biomass into fuels can be classified into three categories based on their methodologies, namely: biochemical, chemical, thermal, and thermochemical conversion. Thermochemical processes are commonly employed for converting biomass into fuels with High Heating Value (Phillips et al., 1990; Ferreira et al., 2017).

Biomass thermochemical conversion includes a great processes number, such as direct combustion, liquefaction, gasification, pyrolysis and oxy-fuel combustion (Bridgewater, 2001; Park et al., 2012). From techniques presented, pyrolysis is the more usual of the biomass thermochemical conversion processes to produce solid and liquid fuels, both are easy to handle and transport (Van de Velden et al., 2010). Fig. 2 shows the possibilities for convert the stored energy within biomass directly into heat via combustion/ co-firing or transformed into solid fuels (e.g., charcoal), liquid (e.g., bio-oils) or gaseous (e.g., synthetic gas and syngas) with various utilization purposes (Bridgewater, 2001).

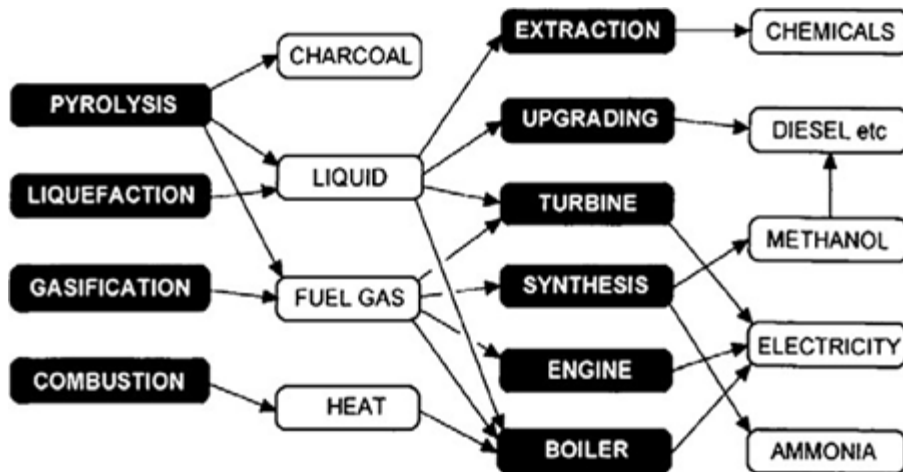


Fig. 2. Thermochemical processes for bioenergy production and the corresponding products (Bridgewater, 2001)

One of the disadvantages to use biomass as fuel into thermochemical processes is their high moisture content (Phillips et al., 1990). Although the combustion reactions are exothermic processes, the water evaporation is endothermic (Park et al., 2012). For maintaining the self-sustaining combustion process, moisture content of biomass fuels can not exceed 65% (Science Daily, 2010). Even with moisture content within the acceptable maximum limit, the fuel High Heating Value (HHV) is negatively correlated with amount of water, (Quaak et al., 1999).

Fig. 3 shows the negative linear relationship between the moisture content and High Heating Value. As the moisture content increases, both the High Heating Value (HHV) and Low Heating Value (LHV) decrease (Phillips et al., 1990). HHV and LHV are used to describe the heat production of a unit fuel amount, during their complete combustion. In determining the HHV and LHV of a fuel, liquid and vapor phases from water are selected as the reference states, respectively (Goyal et al., 2008). As HHV incorporates the condensation heat of water vapor during combustion, it is note that the HHV curve is always above LHV (Quaak et al., 1999).

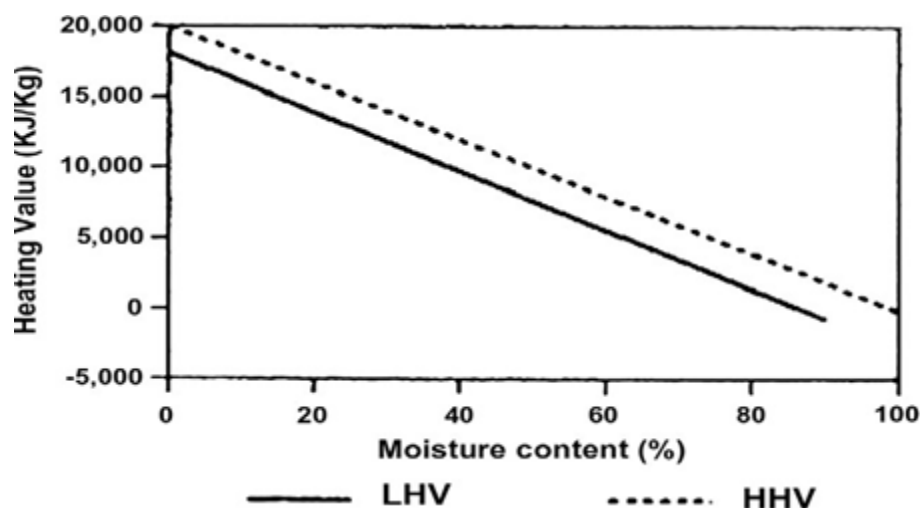


Fig. 3. Relationship between heating value and moisture content of biomass fuel (Quaak et al., 1999)

### 3.4.1 Direct combustion

A large number of studies have been devoted to the agricultural wastes combustion in fluidized bed systems with sand (Kaynak et al., 2005; Madhiyanon et al., 2010; Pécora et al., 2014). These studies focused mainly on fluorinated gas emissions, efficiency and ash related problems, such as fouling and bed agglomeration (Zhang et al., 2010). Combustion performance in terms of efficiency and emissions has been reported to depend heavily on fuel properties as well as on system design characteristics and operating parameters, such as fluid velocity, bed temperature, fuel feed rate, etc (Isahak et al., 2012; Karan et al., 2011).

Combustion is a process widely used to convert stored chemical energy into biomass into heat, mechanical energy or electricity using various processes and equipments, such as stoves, ovens, boilers, steam turbines, turbo generators, etc (Dermibas, 2000; IEA, 2009). This is a known technology, although improvements in performance are still possible (Quaak et al., 1999). Biomass combustion produces hot gases at temperatures close to 800 and 1000 °C and it is possible to burn any biomass type. However, this process is more reliable for application with moisture content below 50% (McKendry, 2002).

Fixed or fluidized beds and drag reactors are three typical combustion systems, with an increase in the velocity of the carrier gas inside the reactor (Laursen et al., 2002). A higher gas velocity imply into an intensive mixing of the feedstock, which improves combustion efficiency and heat exchange rate (Madhiyanon et al., 2010). The flushed flow systems are expected to exhibit the best performance among these three types of combustion systems (Pattiya et al., 2012). However, in our literature research no study about direct combustion of cassava residues was found.

### 3.4.2 Pyrolysis

Pyrolysis is a thermal decomposition process that takes place in the oxygen absence (inert atmosphere) to convert biomass into solid charcoal, liquid (bio-oil) and gases at elevated temperatures. Pyrolysis is considered an industrially realized process for biomass conversion (Truman et al., 2004; IITA, 2005). The process can be divided into three subclasses, i.e. slow, flash and fast pyrolysis (Karan et al., 2011; Pattiya et al., 2012).

According Zabaniotou et al. (2008) the slow pyrolysis occurs under a low heating rate, which obtain more charcoal yield, while the flash pyrolysis is a rapid heating rate process occurring at moderate temperatures (400–600°C) that obtains maximized volatile products at short residence time and the fast pyrolysis occurs at high temperature and longer residence times, leading to increase the biomass conversion and return more gas product.

For Weerachanchai et al. (2011) the first stage, also called of pre-pyrolysis, occurs between 120 and 200°C with a slight weight loss, where are observed some internal rearrangements, as bond breakage, free-radicals appearance, and formation of carbonyl groups, with a release of small amounts of water (H<sub>2</sub>O), carbon monoxide (CO), and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The second-stage is itself pyrolysis process, during which solid decomposition occurs, accompanied by a significant weight loss from the initially fed biomass (Jiménez et al., 2006). Finally, in the last stage occurs the continuous char devolatilization, caused by the further cleavage of C–H and C–O bonds (Maschio, 1992).

Karan et al. (2011) investigated the pyrolysis process of cassava rhizome, utilizing the flue gas in the lab-scale metal kiln. Reported that the charcoal yield for the dry cassava rhizome ranged from 26 to 35%, depending on the pyrolysis temperature and the fast pyrolysis time was found from 19 to 38 minutes.

Fast pyrolysis is a process that needs high heating rate and short residence time. In particular, favours the liquid products formation, but inhibits the solid chars formation (Maschio et al., 1992). Their liquid products (bio-oils) are composed of an aqueous phase, which contains several organo-oxygen compounds of low molecular weight, and a non-aqueous phase (tar), which includes a variety of insoluble aromatic organic compounds of high molecular weight (Yanik et al., 2009; Zhang et al., 2011).

Some studies on the utilization of cassava plant residues for the bio-oil production by pyrolysis process have been recently reported (Pattiya, 2011; Pattiya et al., 2012). Pattiya and co-workers used rhizome and stalk of cassava as feedstocks to obtain bio-oil by fast pyrolysis process in two reactors types, namely, fluidized-bed reactor (Pattiya, 2011) and free-fall reactor (Pattiya et al., 2012). Weerachanchai et al. (2011) carried out slow pyrolysis from cassava pulp residues and palm kernel cake and their formed products, includes solid, liquid and gas.

Pattiya et al. (2012) used the fast pyrolysis of agricultural residues, i.e. cassava plantations, in free fall reactor of laboratory scale to investigate effects of this biomass and the pyrolysis conditions, such as temperatures of the reactor, and condensation, nitrogen flow rate and execution duration in the distribution from pyrolysis products. For maximizing the bio-oil yield, optimum reactor temperatures were reached between 350 and 450 °C. It was observed that for the reactor temperature of 450 °C and condensation primary temperature of 10 °C, about 70% weight bio-oil yield for the cassava stem pyrolysis was obtained. It was also verified that the minimum nitrogen flow rate for obtaining high bio-oil content was 1.5 L min<sup>-1</sup>.

Suttibak, Sriprateep and Pattiya (2012) reported experimental proceeding of rapid pyrolysis from cassava rhizome in a fluidized bed reactor incorporated with a hot steam filter. Results showed that ideal pyrolysis temperature was around 472 °C, which produced a maximum bio-oil yield of 63.23% on a dry basis.

### 3.4.3 Gasification

According to Couto et al. (2013) the gasification is carbon based the based solid material conversion into a gaseous fuels gaseous agent provision at high temperatures, usually from 800 to 900 °C, in order to optimize gas production. Gas produced with a Low Heating Value ranging from 4 to 6 MJ Nm<sup>-3</sup> can be directly burned or used as fuel for engines and gas turbines (McKendry, 2002). Badin (1998) found that high efficiencies, approximately 50% are achievable using combined cycle gas turbine systems, where the residual gases of the turbine are recovered to produce superheated steam for using into a steam turbine.

Most commercial gasifiers are downdraft type, fluidized bed systems and upstream type, such classification depends on the biomass feed way, which can be from top, bottom or side of the gasifier (Rezaiyan et al., 2005). Another important aspect is the bed type, e.g. ice beds or fixed. One reactor specific type is not necessarily suitable for the full power ranges, e.g. each reactor is operated in an adequate range. For example, fixed bed (upflow and downdraft) is suitable for smaller scales, which ranges from 10 to 10 MW; fluidized bed is more suitable for intermediate units from 5 to 100 MW; while trailed bed reactors are used for large scale power plants higher to 50 MW (Basu, 2010).

A detailed comparison between biomass gasification and combustion was provided by Rezaiyan and Chereminoff (2005) and is summarized in Table 5. Generally, combustion aims on heat generation, whereas the gasification creates valuable gaseous products that can be used directly for combustion or stored for other applications (Mok et al., 1992).

Table 5. Comparison between gasification and combustion (Rezaiyan et al., 2005)

| Features                                        | Gasification                                                                                     | Combustion                                                                                        |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Purpose</b>                                  | Creation of valuable, environmental friendly, usable products from waste or lower value material | Generation of heat or destruction of waste                                                        |
| <b>Process type</b>                             | Thermal and chemical conversion using or no limited oxygen                                       | Complete combustion using excess oxygen (air)                                                     |
| <b>Pressure</b>                                 | Atmospheric to high                                                                              | Atmospheric                                                                                       |
| <b>Raw Gas Composition (before gas cleanup)</b> | H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , and particulated materials              | CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , and particulate materials |
| <b>Solid byproducts/products</b>                | Char or slag                                                                                     | Bottom and fly ashes                                                                              |

Fixed bed generally produces low heat synergies and is suitable for small or medium scales in thermal applications (Pattiyia, 2011). Since there is no mixing within the reactor, reaction uniform temperatures are difficult to be achieved (Moster et al., 2005). Fixed bed fans include upstream (countercurrent), downdraft (concurrent), crossflux and gas open (Araque et al., 2008).

#### 3.4.4 Oxy-fuel combustion

Second Peng et al. (2016) the CO<sub>2</sub> emissions can be reduced of different ways i.e., water absorption at high pressure, combustion in the presence of calcium oxide, oxy-fuel combustion, and electrical absorption. Among the CO<sub>2</sub> reduction methods cited, oxy-fuel combustion is considered one of the more importante and promissing options for CO<sub>2</sub> sequestration, due to their ability for a significant reduction in the operating costs (Taniguchi et al., 2002).

It was known that oxy-fuel combustion of pulverized biomass in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere can result in an increasing of the char conversion amount and combustion efficiency (Peng et al., 2016). Taniguchi et al. (2002) reported that NO<sub>x</sub> emissions under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere are about 25% those emitted in air atmosphere. In addition, coal oxy-fuel combustion makes it possible to capture and sequester carbon, using technology already available in conventional pulverized coal boilers, and to capitalize the enormous quantities of money invested in existing boilers (Riaza et al., 2012).

Some researchers (Sengupta et al., 1991; Stenseng et al., 1995; Iavarone et al., 2017; Gaikwad et al., 2017) focused their attentions on the mathematical models development to predict the coal combustion, gaseous emissions and combustion chambers performance. It was observed in this research that biomass oxygen emissions are not extensively investigated and applications of oxy-fuel combustion using cassava residues not were found.

### 3.5 Final considerations

After extended research about the several know ways for biochemical and termoconversion from cassava harvest residues and agricultural in bioenergy or biofuels, it was observed that still lack many information and specific applications for this biomass, which leads the researchers to the developing of studies more applied to the reality of each Country.

In Brazil, for example, cassava harvest wastes present a great potential for their use as bioenergy alternative source, but some care should be taken when these are sused as biofuel, due to the high occurrence of ashes in this biomasses, which can cause incrustation in thermal systems. Furthermore, because the high moisture content presented at the time of harvest, a drying process be provided before of the wastes be used as biofuel.

Finally, it is understood that use correct and adequate from cassava residues in a sustainable and environmental friendly way, which would be discarded of disorderly and unplanned manner, is an important factor for a socio-environmental conscience more concerned with the our Planet future.

## REFERENCES

- Agyepong. JK. John Barimah. (2017). Evaluation of crude preparations of *Saccharomyces cerevisiae* (ATCC 52712) pectolytic enzymes in cassava starch extraction: Effects of variety on yield and starch recovery rates. **Afr. J. Biotechnol.** 16(42): 2031-2042.
- Ali, M. K., Serge Hiligsmann, Nawel Outili Radia Cherfia and Noreddine Kacem Chaouche (2017). Kinetic models and parameters estimation study of biomass and ethanol production from inulin by *Pichia caribbica* (KC977491). **Afr. J. Biotechnol.** 16(3):124-131.
- Adelekan BA, Bamgboye AI. (2009). Comparison of biogas productivity of cassava peels mixed in selected ratios with major livestock waste types. **Afr J Agric Res.** 4:71–7.
- Araque E, Parra C, Freer J, Contreras D, Rodriguez J, Mendonc R, Baeza J. (2008). Evaluation of organosolv pretreatment for the conversion of *Pinus radiata* D. Don to ethanol. **Enzyme and Microbial Technol.**,43:9-14.
- Aruwajoye, Gabriel S.; Faloye, Funmilayo D.; Kana. (2017). Evariste Gueguim. Soaking assisted thermal pretreatment of cassava peels wastes for fermentable sugar production: Process modelling and optimization. **Energy Conversion Manag.**, 150:558-566.
- B. Jenkins. (1998). Combustion properties of biomass, **Fuel Process. Technol**, 54:17-46.
- Badin J, Kirschner J. (1998). Biomass greens US power production. **Renew Energy World** 1:40–5.
- Balat M, Balat H. (2009). Biogas as a renewable energy source - a review. **Energy Sources.** 31(12) 80–93.
- Barakat A. *et al.* (2014). Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production. **RSC Advances.** 4(89): 48109-48127.
- Basu P. (2010). **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory.** Oxford, UK: Published by Elsevier.



Bose, M.L.V., Martins Filho, J.C.O. (1984). Role of agro-industrial waste in ruminant feed. **Agricultural Report**. 10(119):3–7.

Bridgewater AV, Peacocke GVC. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. **Renew Sustain Energy Review** ;4:1–73.

Bridgewater AV. (2001). **Thermal conversion of biomass and waste: the status**. Birmingham (UK): Bio-Energy Research Group, Aston University.

Buaban B, Inoue H, Yano S, Tanapongpipat S, Ruanglek V, Champreda V, *et al.* (2010) Bioethanol production from ball milled bagasse using an on-site produced fungal enzyme cocktail and xylose-fermenting *Pichia stipitis*. **J Biosci Bioeng**,110:18–25.

Bundhoo, Zumar M.a.; Mohee, Romeela. (2017). Ultrasound-assisted biological conversion of biomass and waste materials to biofuels: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**,40:298-313, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.025>.

Cai, Junmeng *et al.* (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 76:309-322.

Chandra R, Takeuchi H, Hasegawa T, Kumar R. (2012) Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. **Energy**, 43:273–82.

Chaturvedi V, Verma P.(2013). An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. **Biotechnology**, 3:15–31.

Chavalparito, Ongwandee M. (2009). Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand. **Journal Clean Production**, 17(2):5–10.

Chen, S., Zhang, X., Singh, D., Yu, H., Yang, X. (2010). Biological pretreatment of lignocellulosics: potential, progress and challenges. **Biofuels** 1:177–199.

Clarke, P. B. (1999). WS Atkins Report on the effects of ultrasound on sludge treatment. Commissioned by Dirk European Holdings.

Couto N, Rouboa A, Silva V, Monteiro E, Bouziane K. (2013). Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. **Energy Procedia**;36: 596–606.

Cruz *et al.* (2017). Investigation into the Physical-Chemical Properties of Chemically Pretreated Sugarcane Bagasse. **J Therm Anal Calorim** – article in press.

Cruz G, Crnkovic PM. (2016). Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmospheres. **J Therm Anal Calorim**, 123(2): 1003-1011.

Daff(SA). (2010). Cassava production guideline. Pretoria, South Africa: services of department of agriculture, **Forestry and Fisheries**, 1–24.

Demirbas A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Convers Manag**,41:6:33–46.

Demirel B. (2014). Major pathway of methane formation from energy crops in agricultural biogas digesters. **Crit Rev Environ Sci Technol**.44:199–222.

E. Donaldson, W.F. (2001). Schillinger, S.M. Dofing, Straw production and grain yield relationships in winter wheat, **Crop Sci.** 41:100-106.

Edhirej, Ahmed *et al.* (2017). Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal Of Biological Macromolecules**, 101:75-83.

Ezui KS, Franke AC, Mando A, Ahiabor BDK, Tetteh FM, Sogbedji J. *et al.* (2016). Fertiliser requirements for balanced nutrition of cassava across eight locations in West Africa. **Field Crops Res.**185:69–78.

Ferreira, Sérgio *et al.* (2017). Biomass resources in Portugal: Current status and prospects. **Renewable Sustainable Energy Reviews.** 78:1221-1235.

Ferreira-leitão, Viridiana *et al.* (2010). Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses. **Waste And Biomass Valorization**, 1:65-76.

Ferrer, I, Campas, E, Palatsi, J, Porras, S, Flotats, X. (2004). Effect of a thermal pretreatment and the temperature range on the anaerobic digestion of water hyacinth (*Eichornia crasipes*). **Anaerobic Digestion 10th World Congress**. Montreal, Canada, 21:07–9.

G. Berndes, M. Hoogwijk, R. van den Broek. (2003). The contribution of biomass in the future of global energy supply: a review of 17 studies, **Biomass Bioenergy**.25:1-28, [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00185-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00185-X).

G. Erden, A. Filibeli. (2010). Ultrasonic pre-treatment of biological sludge: consequences for disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability, **J Chem Technol Biotechnol**. 85 145–150. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2298>.

Gaikwad, Pranit; Kulkarni, Hrishikesh; Sreedhara, S. (2017). Simplified numerical modelling of oxy-fuel combustion of pulverized coal in a swirl burner. **Applied Thermal Engineering**, 124:734-745.

Girio FM, Fonseca C, Carvalheiro F, Duarte LC, Marques S, Bogel-Lukasik R. (2010) Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**,101(4) :775–800.

Goyal H, Seal D, Saxena R. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renew Sustain Energy Rev.**12 (5):04–17.

Himmel ME, Ding SY, Johnson DK, Adney WS, Nimlos MR, Brady JW, *et al.* (2007) Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**,80:4–7.

I.V. Ion, F. Popescu, G. G. Rolea, J. (2013) **Therm. Anal. Calorim**, 111, 1811.

Iavarone, Salvatore *et al.* (2017). Collaborative simulations and experiments for a novel yield model of coal devolatilization in oxy-coal combustion conditions. **Fuel Processing Technology**, 166:86-95.

IEA (International Energy Agency). IEA bioenergy annual report, <[http://www.energytech.at/pdf/iea\\_bereport06.pdf](http://www.energytech.at/pdf/iea_bereport06.pdf)>; [accessed july, 2017].

IITA. (2005) Ethanol from cassava. Integrated cassava project. Ibadan, Nigeria: International Institute of Tropical Agriculture.

Isahak Wnrw, Hisham Mwm, Yarmo MA, Hin TY. (2012) A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renew Sust Energ Rev.**16(8):10–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.

Jiménez S, Ballester J. (2006). Particulate matter formation and emission in the combustion of different pulverized biomass fuels. **Combust Sci Technol**,178:65–83.

Khalid A, Arshad M, Anjum M, Mahmood T, Dawson T.(2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Manag** 31: 737–744.

Karan Homchat and Thawan Sucharitakul. (2011). The Experimental Study on Pyrolysis of Cassava Phizome Utilizing Flue Gas, **Journal of Energy Procedia** 13: 20-31.

Kaynak B., Topal H., Atimtay A.T. (2005). Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed. **Fuel Process. Technol**,86:1175.

Kreuger, E., Sipos, B., Zacchi, G., Svensson, S.-E., Björnsson, L. (2011). Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: The benefits of steam pretreatment and co-production. **Bioresour. Technol.** 102:3457–3465.

Kristensen, Søren Bech Pilgaard *et al.* (2014). Cassava as an energy crop: A case study of the potential for an expansion of cassava cultivation for bioethanol production in Southern Mali. **Renewable Energy**,66:381-390.

Kuiper L, Ekmekci B, Hamelinck C, Hettinga W, Meyer S, Koop K.(2007). Bioethanol from cassava. Ethanol from cassava. Utrecht: **Ecofys Netherlands BV**.13:9-16.

L. Cuiping, W. Chuangzhi, H. Haitao. (2004). Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China, **Biomass Bioenergy**,27 (2):119-130.

Lancaster PA, Ingram JS, Lim MY, Coursey DG. (1982). Traditional cassava-based foods: survey of processing techniques. **Econ Bot**,36:12–45.

Laursen K, Grace JR. (2002). Some implications of co-combustion of biomass and coal in a fluidized bed boiler. **Fuel Process Technol**,76:77–89.

Lehne G, Müller A, Schwedes J. (2000). Mechanical disintegration of sewage sludge. **Water Sci Technol**.43:19–26.

Liao, Zhengda *et al.* (2011). Microscopic structure and properties changes of cassava stillage residue pretreated by mechanical activation. **Bioresource Technology**, 102:7953-7958.

Liu B, Wang F, Zhang B, BI J. (2013) Energy balance and GHG emissions of cassava based fuel ethanol using different planting modes in China. **Energy Policy**,56:10–20.

Long, Huiling *et al.* (2013). Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 26:344-352.

Lu YJ, Guo LJ, Ji CM, Zhang XM, Hao XH, Yan QH. (2005). Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. **Int J Hydrogen Energy**.31:22–31.

Lynd LR, Sow M, Chimphango AF, Cortez LA, Cruz CHB, Elmissiry M, *et al.* (2015). Bioenergy and African transformation. **Biotechnol Biofuels**,8:10-23.

M. Wei, W. Zhu, G. Xie, T.A. Lestander, S. Xiong (2015). Cassava stem wastes as potential feedstock for fuel ethanol production: A basic parameter study, **Renew. Energy** 83:970-978, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.054>.

Mabee WE, Gregg DJ, Arato C, Berlin A, Bura R, Gilkes N. (2006). Updates on softwood-to-ethanol process development. **Applied Microbiology and Biotechnology**,129:55–70.

Madhiyanon T., Sathitruangsak P., Soponronnarit S. (2010). Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC) **Appl. Therm. Eng.**,30:347–353.

Main-Knorn M, Cohen WB, Kennedy RE, Grodzki W, Pflugmacher D, Griffiths P. *et al.* (2013). Monitoring coniferous forest biomass change using a Landsat trajectorybased approach. **Remote Sens Environ**, 139:77–90.

Martín, Carlos *et al.* (2017). Enhancing saccharification of cassava stems by starch hydrolysis prior to pretreatment. **Industrial Crops and Products**, 97:21-31.

Maschio G, Koufopoulos C, Lucchesi A. (1992). Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. **Bioresour Technol**, 42:219–31.

McIntosh S, Vancov T. (2010). Enhanced enzyme saccharification of Sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment. **Bioresource Technology**, 101:18–27.

McKendry P. (2002). Energy production from biomass: overview of biomass. **Bioresour Technology**, 83:37–46.

Mohd Aripin A, Mohd Kassim AS, Daud Z, Mohd Hatta MZ. (2013). Cassava peels for alternative fibre in pulp and paper industry: chemical properties and morphology characterization. **Int J Integr Eng**,16:19-26.

Mok WS-L, Antal Jr MJ, Szabo P, Varhegyi G, Zelei B. (1992). Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. **Ind Eng Chem Res**, 31:49–62.

Montagnac JA, Davis CR, Tanumihardjo SA. (2009). Nutritional value of cassava for use as a staple food and recent advances for improvement. **Compr Rev Food Sci Food Saf**,13:10-21.

Mood, Sohrab Haghighi *et al.* (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 27:77-93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>.

Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, 96:73–86.

Mshandete AM, Björnsson L, Kivaisi AK, Rubindamayugi MST, Mattiasson B. (2008). Two-stage anaerobic digestion of aerobic pre-treated sisal leaf decortication residues: hydrolases activities and biogas production profile. **Afr J Biochem Res**. 2:8-11.

Mshandete, L. Björnsson, A.K. Kivaisi, S.T. Rubindamayugi, B. Mattiasson. (2005). Enhancement of anaerobic batch digestion of sisal pulp waste by mesophilic aerobic pretreatment. **Water Res.**,39:1569-1575.

Muñoz R, Guieysse B. (2006). Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. **Water Res**. 40:799–815.

- N. Saifuddin, S.A. Fazlili. (2009). Effect of Microwave and Ultrasonic Pretreatments on Biogas Production from Anaerobic Digestion of Palm Oil Mill Effluent., **Am. J. Eng. Appl. Sci.** 11:139–146.
- Nansaior A, Patanothai A, Rambo AT, Simaraks S. (2013). The sustainability of biomass energy acquisition by households in urbanizing communities in Northeast Thailand. **Biomass Bioenergy**, 52:13–21.
- Nanssou, Paul Alain Kouteu; Nono, Yvette Jiokap; Kapseu, César. (2016). Pretreatment of cassava stems and peelings by thermohydrolysis to enhance hydrolysis yield of cellulose in bioethanol production process. **Renewable Energy**,97:252-265.
- Naqvi, Salman Raza *et al.* (2018). Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**,81: 1247-1258 <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.012>.
- Norberg A. (2004). Upsalla presentation to the California Delegation on the Swedish biogas tour. JTI.
- Okudoh V, Trois C, Workneh T, Schmidt S. (2014). The potential of cassava biomass and applicable technologies for sustainable biogas production in South Africa: a review. **Renew Sust Energ Ver.** 39:35–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.142>.
- Ozturk, Munir *et al.* (2017). Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**,79: 1285-1302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.111>.
- Park, Y.K., Yoo, M.L., Heo, H.S., Lee, H.W., Park, S.H., Jung, S.C., Park, S.S., Seo, S.G. (2012). Wild reed of Suncheon Bay: potential bio-energy source. **Renewable Energy** 42:168–172.
- Pattiya, Adisak; Sukkasi, Sittha; Goodwin, Vituruch. (2012). Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**.44:1067-1077.
- Pattiya, Adisak. (2011). Thermochemical characterization of agricultural wastes from Thai cassava plantations, **Energy Sources**, Part A Recover. Util. Environ. Eff. 33 (8):115-124.
- Pécora AAB *et al.* (2014). Prediction of combustion process in fluidized bed based on particles physical-chemical properties of biomass and their hydrodynamic behaviors. **Fuel Process Technol.** 124 (1): 88-97.
- Peltola RJ, Laine VH, Koutola H, Kymalainen MAL. (2004). Impact grinding as a pretreatment method for biowaste and sludge. **Anaerobic Digestion 10<sup>th</sup> World Congress**. Montreal, Canada, 21:29–32.
- Peng, Wanxi *et al.* (2016). A detailed study of oxy-fuel combustion of biomass in a circulating fluidized bed (CFB) combustor: Evaluation of catalytic performance of metal nanoparticles (Al, Ni) for combustion efficiency improvement. **Energy**,109:1139-1147.
- Pereira, S.; Costa, M. (2017). Short rotation coppice for bioenergy: From biomass characterization to establishment – A review. **Renewable And Sustainable Energy**,74: 1170-1180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.006>.
- Phillips VD, Kinoshita CM, Neill DR, Takahashi PK. (1990). Thermochemical production of methanol from biomass in Hawaii. **Appl Energy**. 35:167–75.

Porrazzo R, White G, Ocone R. (2014). Aspen Plus simulations of fluidised beds for chemical looping combustion. **Fuel**,136:46-56.

Quaak P, Knoef H, Stassen H. (1999). Energy from biomass, a review of combustion and gasification technologies. World bank technical paper no. 422. The International Bank for Reconstruction and Development, Washington (DC).

R.L. Graham, R. Nelson, J. Sheehan, R.D. Perlack, L.L. (2007). Wright, Current and potential U.S. corn stover supplies, **Agron. J.**99:1-11.

Rabelo SC. Evaluation and optimization of pretreatments and enzymatic hydrolysis of the sugarcane bagasse for second generation ethanol production. PhD Thesis [in Portuguese] (2010); School of Chemical Engineering, University of Campinas, 450.

Rezaian J, Cheremisinoff NP. (2005). Gasification technologies – a primer for engineers and scientists. Boca Raton (FL): CRC Press Taylor & Francis Groups.12:34-46.

Rezende CA. *et al.* (2011). Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnol Biofuels**, 4: 1-18.

Riaza, J. *et al.* (2012). Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends. **Energy**, 41:429-435.

Salomoni C, Caputo A, Bonoli M, Francioso O, Rodriguez-Estrada MT, Palenzona D. (2011). Enhanced methane production in a two-phase anaerobic digestion plant, after CO<sub>2</sub> capture and addition to organic wastes. **Bioresour Technol.** 102:3–8.

Sánchez, Antonio Santos *et al.* (2017). Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,73: 1265-1275.

Science Daily. (2010). Bioenergy production can expand across Africa without displacing food, report finds.

Sengupta S P, Basu P. (1991). A generalized mathematical model for circulating fluidized bed boiler furnace. In: Anthony E J, ed. **Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed**. Combustion, Fairfield, ASME, 1295-1302.

Shen, Yanwen *et al.* (2015). A thermochemical–biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, 33: 1799-1813.

Silverstein RA, Chen Y, Sharma-Shivappa RR, Boyette MD, Osborne J. (2007). A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. **Bioresour Technol.**98:1–11.

Simangunsong, B.c.h. *et al.* (2017). Potential forest biomass resource as feedstock for bioenergy and its economic value in Indonesia. **Forest Policy And Economics**, 81:10-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.forpol.2017.03.022>.

Sindhu, Raveendran; Binod, Parameswaran; Pandey, Ashok. (2017). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. **Bioresour Technol.**, 199:76-82.

Soccol CR.(1996). Biotechnology products from cassava root by solid state fermentation. **J Sci Ind Res.**55:58–63.



Sorapipatana C, Yoosin S. (2011). Life cycle cost of ethanol production from cassava in Thailand. **Renew Sust Energy Rev**.15(2):3–9.

Sriroth, K., Chollakup, R., Chotineeranat, S., Piyachomkwan, K., Oates, C.G.(2000): Processing of cassava waste for improved biomass utilization. **Bioresour. Technol.** 71, 63–69.

Stenseng M, Lin W, Johnsson J. *et al.* (1997). Modeling of utilization in circulating fluidized bed combustion. In: Preto F DS,ed- **Proceedings of the 14th International Conference on Fluidized Bed Combustion**. Vancouver, ASME, 117.

Sun Y, Cheng J. (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**,83:1–11.

Suttibak, Suntorn; Sriprateep, Keartisak; PATTIYA, Adisak. (2012). Production of Bio-oil via Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in a Fluidised-Bed Reactor. **Energy Procedia**,14: 668-673. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.993>.

Taherzadeh MJ, Karimi K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International Journal of Molecular Science**;9:21–51.

Tan, Xiaoyan *et al.* (2017). Effect of growth period on the multi-scale structure and physicochemical properties of cassava starch. **International Journal Of Biological Macromolecules**,101:9-15.

Taniguchi M, Yamamoto K, Kobayashi H, Kiyama K. (2002). A reduced NO<sub>x</sub> reaction model for pulverized coal combustion under fuel-rich conditions. **Fuel**,81:63-71.

Toklu E, Güney MS, Işık M, Comaklı O, Kaygusuz K. (2010). Energy production, consumption, policies and recent developments in Turkey. **Renew Sustain Energy Rev** 14 (1):72–86.

Torquato *et al.* (2017). New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere: validation and application to different biomasses. **J Therm Anal Calorim**, 128:1-14.

Truman PP, Daphne ST, Lateef S, Malachy OA.(2004). A cassava industrial revolution in Nigeria: the potential for a new industrial crop. International Fund for Agricultural Development (IFAD), Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1–49.

USDA. Plant guide (2003). Baton Rouge, Louisiana: United States Department of Agriculture (USDA) Pacific Islands West Africa Office, Mongmong, Guam: NRCS National Plant Data Centre.

Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy** 35:232–242.

Veiga, João Paulo Soto *et al.* (2016). Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. **Renewable Energy**, 93:691-699.

Vera MA, Nickel K, Neis U. (2004) Disintegration of sewage sludge for better anaerobic digestion. Anaerobic Digestion 10<sup>th</sup> World Congress. Montreal, Canada, 21:27–8.

W.A. Bizzo, P.A. Lenço, D.J. Carvalho, J.P.S. Veiga (2014). The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production, **Renew. Sustain. Energy Rev**,29:589-603.

- Wang W, Xie L, Luo G, Zhou Q, Qin L. (2012). Optimisation of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. **Bioresour Technol**, 120:65–72.
- Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., Tangsathitkulchai, M. (2011). Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and cassava pulp residue. **Korean J. Chem. Eng.** 28:2262–2274.
- Welfle, Andrew. (2017). Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. **Biomass And Bioenergy**, 105: 83-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.011>.
- X. Tian, A.P. Trzcinski, L.L. Lin, W.J. Ng (2016). Enhancing sewage sludge anaerobic “redigestion” with combinations of ultrasonic, ozone and alkaline treatments, **J. Environ.Chem.Eng.**4:4801–4807. [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.032](http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.032).
- Xu Z, Wang Q, Jiang Z, Yang X-X, Ji Y.(2007). Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. **Biomass Bioenerg**, 15:12-19.
- Yanik J, Kornmayer C, Saglam M, Yüksel M.(2007). Fast pyrolysis of agricultural wastes: characterization of pyrolysis products. **Fuel Process Technol**, 88:2–7.
- Zabaniotou, A. *et al.* (2008). Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature. **Fuel**,87:834–843.
- Zhang C, Han W, Jing X, Pu G, Wang C.(2003). Life cycle economic analysis of fuel ethanol derived from cassava in southwest China. **Renew Sust Energ Ver.**7(4):53–66. [http://dx.doi.org/10.1016/S1364-0321\(03\)00057-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1364-0321(03)00057-1).
- Zhang Q, Tang L, Zhang J, Mao Z, Jiang L.(2011). Optimization of thermal-dilute sulfuric acid pretreatment for enhancement of methane production from cassava residue. **Bioresour Technol**,102:58–65.
- Zhang, Ming *et al.* (2016) Biorefinery approach for cassava-based industrial wastes: Current status and opportunities. **Bioresour Technology**, 215:50-62.
- Zhang, Qinghua *et al.* (2011). Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**,102:8899-8906.
- Ziebika, Gładysz P. (2014). Analysis of cumulative energy consumption in an oxy-fuel combustion power plant integrated with a CO<sub>2</sub> processing unit. **Energy Convers Manag**,87:05-14



#### **4 Capítulo II: Artigo a ser submetido à Revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (JCR: 2.20 – Qualis: A2)**

### **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TÉRMICA DE RESÍDUOS DA COLHEITA DE MANDIOCA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS**

A geração de bioenergia a partir de resíduos agroindustriais tem sido mundialmente discutida, devido ao aumento dos preços dos combustíveis fósseis e a exigência por parte de legislação ambiental para a redução da emissão de gases do efeito estufa (GEE). Esta pesquisa investigou o comportamento térmico de resíduos da colheita de mandioca (cascas, caule e folhas) sob duas atmosferas: combustão (oxidante) e pirólise (inerte) por análise térmica (TG/DTG). Outras técnicas analíticas, como Difração de Raios-X (DRX), Análise Elementar e Imediata, Análise Calorimétrica (PCS/PCI), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EES) e Espectrômetro de Emissão Ótica por Indução de Plasma-Acoplado (ICP-OES) também foram aplicadas para caracterizar as amostras. As curvas TG / DTG identificaram as principais etapas de degradação térmica de materiais lignocelulósicos, que correspondem aos teores de hemicelulose, celulose e lignina. Foram obtidos valores médios de umidade (10%), cinza (6,3%), voláteis (68%) e carbono fixo (16%). Os Raios-X mostraram um índice de cristalinidade (IC) para amostras de biomassa entre 53 e 60%, confirmando regiões cristalinas e amorfas. A determinação da composição de metais por ICP-OES identificou os principais materiais metálicos e inorgânicos (K, Ca, Al, Fe) presentes nas biomassas. As imagens (MEV) revelaram as principais diferenças morfológicas e estruturais das amostras. O infravermelho (FTIR) avaliou principalmente a presença de bandas de energia ou ligações de oxigênio, carbono e hidrogênio, confirmando a análise elementar. O EES identificou o comportamento dos principais elementos orgânicos e inorgânicos. Portanto, as biomassas analisadas nesta pesquisa apresentaram características similares a cana-de-açúcar que viabilizam as mesmas serem utilizadas em processos de conversão termoquímica.

Palavras-chave: **bioenergia, caracterização físico-química, combustão, emissões gasosas, resíduos da mandioca.**

#### 4.1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2017), 41% da eletricidade global é proveniente da queima de carvão. Para substituir tal matéria-prima, a energia resultante de biomassas tem obtido um crescimento significativo como uma alternativa viável de diversificação das fontes energéticas, representando cerca de 14% do suprimento total de energia primária do mundo (IEA, 2017) e deverá fornecer 50% em 2050 (ZHAO *et al.*, 2018). No Brasil, estima-se um percentual correspondente a 8,8% (BEN, 2017). Portanto, a utilização de biomassas para fins bioenergéticos visa reduzir o consumo de energia originária de combustíveis fósseis (JIAO; LI; BAI, 2019).

As biomassas são encontradas abundantemente na natureza e podem ser coletadas na maioria das comunidades produtoras de vegetais (TOKLU *et al.*, 2010; OZTURK *et al.*, 2017; GHANI; VOGIATZIS; SZMEREKOVSKY, 2018; NAQVI *et al.*, 2018). A termoconversão de biomassa em energia é uma alternativa que reduzirá as emissões de gases do efeito estufa (GEE) (OKUDOH *et al.*, 2014; ADEKUNLE; ORSAT; RAGHAVAN, 2016; WELFLE, 2017). Esse resíduo, rico em material orgânico, pode ser utilizado em diversos processos termoquímicos convencionais, por exemplo, combustão, pirólise, gaseificação, liquefação onde a escolha depende do tipo e quantidade de material disponível, a forma desejada de energia, regulações ambientais e condições econômicas (WELFLE, 2017).

Os resíduos agroindustriais derivados da colheita e processamento de alimentos, tais como: cascas de café, bagaço de cana de açúcar, cascas de arroz são exemplos de recursos renováveis para geração de bioenergia (SIMANGUNSONG *et al.*, 2017; PEREIRA; COSTA, 2017). Esses resíduos quando submetidos a processos termoquímicos, liberam baixas emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) na combustão, emissões nulas de CO<sub>2</sub> e pouca quantidade de cinzas comparados ao carvão mineral (KREUGER *et al.*, 2011).

O Brasil é um dos principais produtores e exportadores de produtos agrícolas do mundo, o que é possível devido ao seu rico patrimônio tropical (BONASSA *et al.*, 2018). Além disso, possui uma agricultura mecanizada geradora de grandes quantidades significativas de resíduos decorrentes da colheita e processamento de produtos agrícolas, como arroz, mandioca, algodão, cana-de-açúcar, milho, soja, entre outros (PORTUGAL-

PEREIRA *et al.*, 2015).

Diante da diversidade de culturas agrícolas produzidas no Brasil, está a mandioca da espécie *Manihot esculenta* Crantz. Os principais países produtores dessa cultura no mundo em ordem são: Tailândia (31.161.000 t), Brasil (21.082.867 t), Indonésia (20.744.674 t), e Gana (17.798.217 t) (FAO, 2016). Este arbusto é cultivado extensivamente como uma cultura anual em regiões tropicais e subtropicais, sua raiz é um tubérculo amiláceo comestível (SUTTIBAK; SRIPRATEEP; PATTIYA, 2012; EDHIREJ *et al.*, 2017) e seus resíduos estão disponíveis nos campos após a colheita (ZHANG *et al.*, 2016). As raízes são transportadas para fins alimentares, enquanto algumas hastes são usadas para o replantio e a maior parte da massa verde (folhas, ricas em cianeto) é deixada no solo (SORAPIPATANA *et al.*, 2011; ISAHAK *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013).

Os resíduos da colheita de mandioca possuem potencial para contribuir na geração de bioenergia no Brasil, pois esta é uma cultura cultivada em diversas regiões do País. Nas colheitas nacionais de mandioca no ano de 2015 e 2016, foram colhidos aproximadamente 23.705.613 t e 20.746.710 t, respectivamente, com rendimentos médios de 15,30 e 14,70 kg ha<sup>-1</sup>. O Estado do Pará é o maior produtor nacional de mandioca com 4.214.597 t; seguido pelo Paraná: 3.888.111 t; Bahia: 1.870.000 t e Maranhão: 1.325.882 t (IBGE, 2015). O município de Itapecuru Mirim (MA), segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2015), abrange uma área de 1.471,438 km<sup>2</sup> e apresenta uma população estimada de 62.110 habitantes. Esta cidade apresenta em seu território os biomas de Cerrado e Amazônia Legal (IBGE, 2015). O município produz em torno de 3.150 ha ano<sup>-1</sup>. Diante dos quantitativos apresentados, o município de Itapecuru Mirm (MA) está entre os cinco maiores produtores de mandioca do Estado do Maranhão, o que justifica a sua escolha como local de estudo para esta pesquisa.

Observou-se poucos estudos realizados no mundo sobre o uso de resíduos da colheita de mandioca em processos termoquímicos ou bioquímicos como matéria-prima para geração de energia. Pattiya (2011) caracterizou por análise termogravimétrica os resíduos agrícolas das plantações de mandioca da Tailândia e conclui que estes apresentaram potencial para utilização como biocombustível via pirólise rápida. Veigas *et al.* (2016) analisaram a produtividade dos resíduos de mandioca e o comportamento desses resíduos (caules grossos e finos) por análise termogravimétrica em atmosferas

oxidante e inerte e concluíram que a energia elétrica obtida com estes resíduos é de 871,6 MJ. Rodrigues *et al.* (2018) relataram que os resíduos da colheita de mandioca, apresentaram propriedades ( $\approx 49\%$  de celulose,  $\approx 11\%$  de hemicelulose, e  $\approx 20\%$  de lignina) que os caracterizam como um grande potencial para uso em processos bioquímicos e termoquímicos. Portanto, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a aplicação em processos de termoconversão dos resíduos da colheita de mandioca (cascas, caules e folhas) por meio de Termogravimetria/Derivada da Termogravimetria (TG/DTG) em atmosferas inerte (pirólise) e oxidante (combustão).

## 4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Preparação das amostras

Nesta pesquisa foram estudados resíduos da colheita de mandioca (casca, caule, folha) da região Nordeste (Estado do Maranhão) originados da cidade de Itapecuru-Mirim (MA). O município pertence à região fisiográfica do Cerrado, localizada a 3° 23' 42" Sul (latitude) e 44° 21' 36" Oeste (longitude), com altitude de 20 m e área de 1182,2 km<sup>2</sup> (IBGE, 2015).

As amostras foram coletadas na comunidade Brasilina (microrregião de Itapecuru-Mirim), a 5 km da cidade de Itapecuru-Mirim (MA) na terceira semana do mês de novembro de 2017. Foi escolhido o período matutino para as coletas em condições normais de temperatura e pressão (25 °C e 1 atm).

Na etapa de preparação, as amostras da mandioca passaram por lavagem em água corrente para retirada de impurezas, secagem em estufa (temperatura média de 70°C) por 48 horas para eliminação da umidade excedente, moagem para redução de granulometria e peneiramento para separação em tamanhos médios de partículas (CRUZ, 2015).

As avaliações das amostras foram realizadas no Laboratório de Ciencias Ambientais (LACAM) localizado na Universidade Ceuma (UNICEUMA). Foram utilizadas duas faixas granulométricas para compor cada tamanho médio das partículas das biomassas. Utilizou-se peneiras com granulometria de 0,151 mm (mesh=100) e 0,460 mm (mesh=35), o que representa uma granulometria média de

0,306 mm e que será utilizada para realização de todas as análises desta pesquisa, as quais foram preparadas de acordo com os padrões estabelecidos pela norma ASTM (D 2013-72).

#### 4.2.2 Análise elementar (AE) e quantificação de metais (ICP-OES)

A análise elementar (AE) quantifica os principais elementos químicos presentes nos materiais lignocelulósicos (DERMIBAŞ, 2004; DALIPI *et al.*, 2018). Utilizou-se um Analisador Elementar Perksine Elmer 2400 CHNS. As medidas foram realizadas em triplicada utilizando aproximadamente  $2,0 \pm 0,5$  mg de amostra. As amostras foram digeridas em um forno assistido por radiação micro-ondas. Foram utilizadas aproximadamente 200 mg de amostra, 6 mL de  $\text{HNO}_3$  e (50%  $\text{vv}^{-1}$ ) e 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após, os digeridos foram avolumados para 50 mL e a determinação dos elementos foram realizadas por um Agilent 4200 MP AES (potencia: 100W, pressão: 20 bar) com um gerador de Nitrogênio Agilent 4107 e um nebulizador *mira mist* para introdução de amostra. Essa técnica foi realizada no Laboratório de Química Analítica- Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Para a determinação de metais (ICP-OES) presentes nos resíduos de mandioca, utilizou-se como parâmetro o limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) de acordo com a IUPAC (2009), como mostrado nas equações (1,2). Onde  $SD_{\text{branco}}$  é o desvio padrão de 10 medidas do branco analítico e  $m$  é o coeficiente angular da curva analítica de calibração. Esta análise foi realizada em triplicata.

$$LOD = 3 \frac{SD \sum_{\text{branco}}}{m} \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \frac{SD_{\text{branco}}}{m} \quad (2)$$

#### 4.2.3 Análise imediata (AI)

A análise imediata consiste em quantificar os teores de umidade, materiais voláteis (condensáveis e não condensáveis), carbono fixo e cinzas presentes nas amostras. Esta análise obedeceu aos procedimentos previstos nas normas ASTM E 1617-94 e ASTM E 1755-01 e na metodologia desenvolvida por Torquato *et al.* (2017). Em atmosfera inerte, para quantificação de umidade, elevou-se a temperatura

de uma termobalança de 23 a 110 °C, com uma razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão da atmosfera dinâmica de 100 mL min<sup>-1</sup>, com uma isoterma por 30 minutos. Continuando-se a análise e ainda em atmosfera de nitrogênio nas mesmas condições experimentais, foi quantificado o conteúdo de materiais voláteis. Após isoterma, trocou-se a atmosfera por ar (100 mL min<sup>-1</sup>) a fim de oxidar todo CF e gerar as cinzas. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Análise Térmica-Departamento de Química- Universidade Estadual Paulista (UNESP).

#### 4.2.4 Análise Calorimétrica (PCS/PCI)

De modo geral, o poder calorífico é a quantidade de energia por unidade de massa ou volume, liberada na oxidação de um determinado combustível (CRUZ, 2015). O Poder Calorífico Superior (PCS) das biomassas *in natura* dos resíduos de mandioca foi determinado em uma bomba calorimétrica estabelecida pelo padrão ASTM E711 e NBR 8633 no qual foi recomendado com base na literatura disponível (BARRETO, 2008). Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Química Ambiental- Departamento de Engenharia Química- Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

A equação (3) foi utilizada para calcular o PCI (Poder Calorífico Inferior) com base no PCS (Poder Calorífico Superior) experimental e por meio da análise elementar e imediata (CORTEZ *et al.*, 2008).

$$PCI = [PCS - \lambda \cdot (r + 0,09 H) \cdot (100 - W) / 100] \quad (3)$$

Onde  $\lambda$  é o calor latente de vaporização da água = 2,31 MJ kg<sup>-1</sup> a 25 °C, W é a umidade contida na amostra, H é o hidrogênio obtido da análise elementar e r uma razão baseada na umidade, dada por  $r = W / (100 - W)$ .

#### 4.2.5 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X permite verificar as regiões cristalinas e amorfas relacionadas à organização estrutural das amostras dos resíduos da colheita de mandioca. De posse dessas informações, o índice de cristalinidade (IC) pode ser calculado pela equação (4) (YU *et al.*, 2009), onde  $I_{002}$  é a intensidade da região cristalina e  $I_{am}$  a intensidade da região amorfa presentes nas amostra.

(4)

$$IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Neste artigo foi utilizado um Difratorômetro, marca *Rigaku Multiflex*, o qual emprega radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ , 40 kV-40 mA), baseado na metodologia do pó. A taxa de varredura ( $2\theta$ ) das amostras foi no intervalo entre 5 e 70 °C com velocidade de 0,05  $\text{min}^{-1}$ . Essa técnica foi realizada na Central de Análise de Materiais Departamento de Física - Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

#### 4.2.6 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica foi utilizada para identificar unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de rotação, torção, deformação e vibração dos átomos constituintes das amostras (CRUZ, 2015). Para essa análise, as amostras foram misturadas com KBr (brometo de potássio) a fim de formar pastilhas. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro da marca *Shimadzu Fourier Transform*, programado em modo de transmitância. Essa técnica foi realizada no Laboratório de Química Analítica-Departamento de Química- Universidade Federal de São Carlos (UFSCAr).

#### 4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinar por meio de imagens com diferentes amplitudes as principais diferenças morfológicas, efeitos estruturais ou texturais, apresentados nas amostras das biomassas estudadas. As imagens de MEV foram obtidas em um *Scanning Electronic Microscope*, marca *Leo Electron Microscopy* e modelo LEO440. Essa técnica foi realizada na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

As biomassas foram depositadas sobre um suporte de alumínio, preparado anteriormente com uma fita adesiva dupla face fabricada em material carbonoso e

sofreram um banho de ouro. As imagens obtidas nesta análise tiveram ampliação de 500, 1.000 e 1.500 vezes.

#### **4.2.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)**

Utilizou-se a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) para a determinação da composição dos principais elementos orgânicos e inorgânicos presentes nas biomassas. Para essa análise em específico, foram feitas pastilhas das amostras em uma prensa hidráulica e estas fixadas em um suporte de alumínio, por meio de uma fita adesiva dupla face fabricada em material carbonoso para melhor a fixação durante a referida análise. Nenhum tipo de metalização (banho de ouro ou grafite) foi utilizado, para que não fossem escondidas ou mascaradas nos espectros as regiões dos elementos mais comuns presentes em materiais lignocelulósicos (CRUZ, 2015). Utilizou-se um *Scanning Electronic Microscope*, marca Leo Electron Microscopy e modelo LEO440, sendo os ensaios realizados na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

#### **4.2.9 Análise Termogravimétrica (Curvas TG/DTG)**

As curvas (TG/DTG) foram obtidas por meio de um analisador termogravimétrico (TGA) da marca *Shimadzu*, modelos TGA-51 com as seguintes condições experimentais: atmosferas de ar sintético ou pirólise ( $N_2$ ) com fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup>, massa da amostra  $10 \pm 0,5$  mg, cadinhos da amostra de platina e razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> entre a temperatura ambiente e 1000 °C para ambas as atmosferas. As análises foram realizadas em triplicata e as curvas e valores médios serão apresentadas na seção 4.3.7. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análise Térmica- Departamento de Química (UNESP).

### **4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.3.1 Análise elementar (AE) e quantificação da composição de metais (ICP-OES)**

Os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são os componentes majoritários dos combustíveis sólidos (GARCÍA *et al.*, 2012). Estes são os principais responsáveis pela formação de combustível proveniente da biomassa por meio de



oxidação, durante a combustão por reações exotérmicas, para formar CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (BRAZ *et al.*, 2014). As amostras possuem uma quantidade significativa de carbono (C), por exemplo, as folhas, cascas e caule apresentaram valores médios de 38,34%, 35,16% e 43,25%, respectivamente, tais proporções refletem em maiores valores de Poder Calorífico Superior (PCS), pois este aumenta linearmente com o aumento desse componente. Esta relação se fundamenta no fato de que ligações C-C são mais fracas que C-H e C-O, as quais necessitam de mais energia para serem quebradas (McKENDRY, 2002). Comparado com a média de valores encontrados por Pattya *et al.* (2012), que foi de 48,8% de carbono (C) para caules de mandioca, Veigas *et al.* (2016) de 43% para caules de mandioca e Zang *et al.* (2017) de 41,7% para caules de mandioca, notou-se que os valores obtidos neste trabalho estão próximos aos relatados na literatura. Os resultados obtidos para essa análise e a fórmula química montada por meio deles são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição elementar e fórmula química dos resíduos da mandioca (cascas, caule e folhas). Fonte: O autor (2018).

| Biomassas | C (%)      | H (%)     | O (%)      | N (%)     | S (%) | Cinzas (%) | Fórmula Química                                        |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|-------|------------|--------------------------------------------------------|
| cascas    | 38,34±0,55 | 6,13±0,07 | 38,55±0,13 | 2,08±0,07 | n.d   | 4,30       | CH <sub>0,47</sub> N <sub>0,14</sub> O <sub>0,41</sub> |
| caules    | 35,16±1,40 | 5,22±0,14 | 37,63±0,18 | 1,7±0,17  | n.d   | 4,79       | CH <sub>0,53</sub> N <sub>0,12</sub> O <sub>0,42</sub> |
| folhas    | 43,25±0,93 | 6,10±0,15 | 26,76±0,15 | 5,24±0,06 | n.d   | 9,85       | CH <sub>0,43</sub> N <sub>0,37</sub> O <sub>0,59</sub> |

\*O “as received” = 100 - (%C + %N + %H + %cinzas AI + %umidade AI), \*n.d. - abaixo do limite de detecção do equipamento

As amostras de mandioca contêm N como componente minoritário, uma composição adequada para ser utilizada em processo de combustão pois os elementos (N) podem reagir com o oxigênio do ar formando o NO<sub>x</sub> (90% NO, 10% NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O em pequenas quantidades), que são os gases responsáveis pela ocorrência de chuva ácida e problemas de corrosão em equipamentos industriais (VAN LOO *et al.*, 2010). Em todas as amostras de mandioca, não foram detectados percentuais de enxofre (S) na sua composição, demonstrando menor produção de gás sulfídrico, pois o S gera emissão de SO<sub>2</sub> para a atmosfera e corrosão das caldeiras em plantas industriais (CORTEZ *et al.*, 2008).

No que se refere ao teor de Oxigênio, este em grandes quantidades reduz o poder calorífico superior (PCS) de um combustível devido aos valores das entalpias das ligações, sendo necessária uma energia maior para quebrar as ligações formadas pelo átomo de oxigênio (BRAZ e C 2014). Entretanto, foram encontrados os teores de Oxigênio ( $34,31 \pm 5,03\%$ ) próximos aos de bagaço de cana ( $37,91\%$ ), o que indica valores relativamente favoráveis para aplicação desses resíduos em processos térmicos, considerando que o bagaço de cana já é aplicado como fonte de bioenergia em biorefinarias (PEDUZZI; BOISSONNET; MARÉCHAL, 2016; ABUD; SILVA, 2019).

Portanto, os valores de C, H, O, N encontrados na análise elementar (AE) são próximos aos valores de outras biomassas disponíveis na literatura, como a casca de arroz (C=31,46%, H=6,67%, N=1,04% e O=23,03%); casca de café (C=43,13%, H=5,93%, N=1,55% e O= 32,78%) e bagaço de cana (C=45,05%, H=5,57%, N= 0,25% e O= 37,91%) (GARCIA *et al.*, 2012; CRUZ, 2015), o que representa resultados favoráveis para aplicação desses resíduos de mandioca em processos termoquímicos.

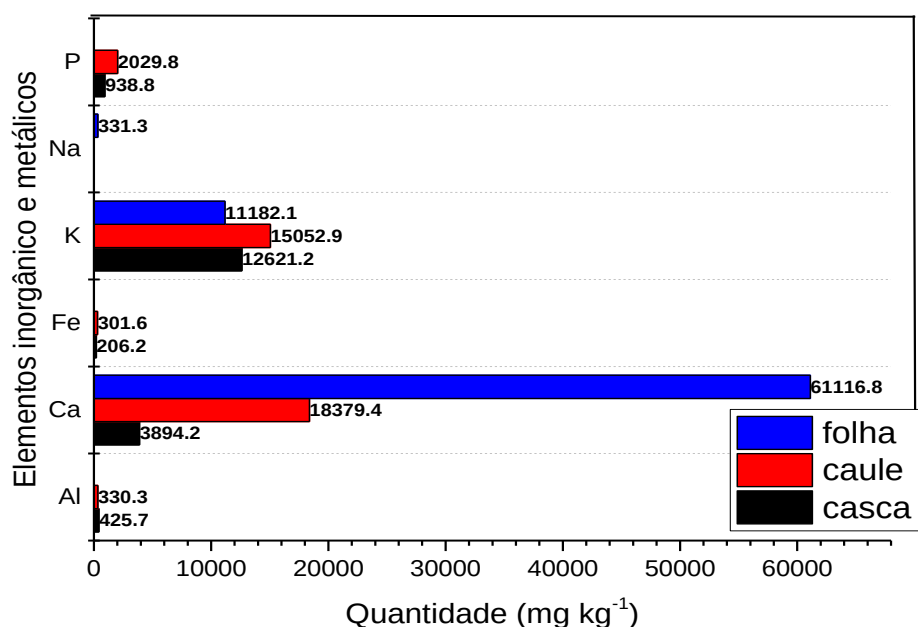


Figura 1- Composição de elementos inorgânicos e metálicos das amostras dos resíduos de mandioca *in natura* (mg L<sup>-1</sup> ou mg kg<sup>-1</sup>).

A Figura 1 mostra os resultados das concentrações dos principais elementos

metálicos e inorgânicos quantificados nas amostras dos resíduos de mandioca por análise de ICP-OES. Na combustão de biomassas, elementos como Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe estão presentes nas reações que levam à formação de cinzas por mecanismos que incluem nucleação, adsorção, condensação e reação química (JENKINS *et al.*, 1998; COELHO *et al.*, 2012). Em relação à emissão de poluentes, é importante ressaltar que um completo processo de combustão produz CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl e compostos metálicos (VILLENEUVE *et al.*, 2012). Além disso, elementos como Ag, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn também são potencialmente elementos poluentes do ar, água e solo (WERTHER *et al.*, 2000). Portanto, torna-se necessário quantificar os elementos metálicos presentes nas biomassas.

O cálculo percentual do conteúdo inorgânico dos resíduos identificou um percentual médio de 6,85%(885 mg kg<sup>-1</sup>) para elementos fracos como: sódio (Na), alumínio (Al) e Ferro (Fe). Foi detectada uma alta quantidade de potássio K (1.295 ± 6.301 mg kg<sup>-1</sup>) para todas as amostras de mandioca comparado ao bagaço de cana (137 mg kg<sup>-1</sup>) (CRUZ,2015). Este elemento é classificado como metal alcalino, sendo 41,7% para caule (15052,9 mg kg<sup>-1</sup>), 69,78% (12621,2 mg kg<sup>-1</sup>) para casca e 15,4% (11182,1 mg kg<sup>-1</sup>) para as folhas, o que representa um resultado não favorável para um processo térmico, pois a liberação de K, Cl e S durante a combustão de biomassas pode causar problemas de incrustação e corrosão em altas temperaturas, além da formação de cinzas (DRIEMEIER *et al.*, 2011).

Entretanto, elementos potencialmente tóxicos, como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênico (As) (JENKINS *et al.*, 1998; HU *et al.*, 2000) não foram detectados nas amostras utilizadas neste estudo ou estão abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada. Portanto, a utilização de resíduos da colheita de mandioca em processos de conversão termoquímica pode não representar um risco ambiental e/ou a saúde humana.

#### **4.3.2 Análise Imediata e Calorimétrica**

As biomassas apresentam alto conteúdo de materiais voláteis da ordem de 75 a 90%, dependendo da natureza das amostras (GARCÍA *et al.*, 2012; CRUZ, 2015). Logo, todas as amostras analisadas neste estudo encontraram-se da ordem de 60 a

70%, o que representa um percentual aceitável para uso como combustível em processos térmicos (Tabela 2).

Para as amostras de cascas de mandioca, os conteúdos de umidade foram de 10,60%, para o caule de 15,56% (Figura 2) e para as folhas, foram encontrados teores de umidade de 8,82%. Normalmente, biomassas secas apresentam teores de umidade inferiores a 10% e para este estudo as folhas apresentaram teores abaixo de 10%. É importante ressaltar que em processos de conversão termoquímica, altos valores de umidade (próximos a 50%) nos combustíveis são desfavoráveis, pois esse elevado teor pode resultar na redução da temperatura de chama adiabática e promover uma ignição pobre (GARCIA *et al.*, 2012).

A Figura 2 mostra a curva TG da análise imediata feita para a amostra de caule de mandioca *in natura*. As outras curvas TG da análise imediata para os demais resíduos da colheita de mandioca *in natura* (cascas e folhas) são apresentadas no Anexo A.

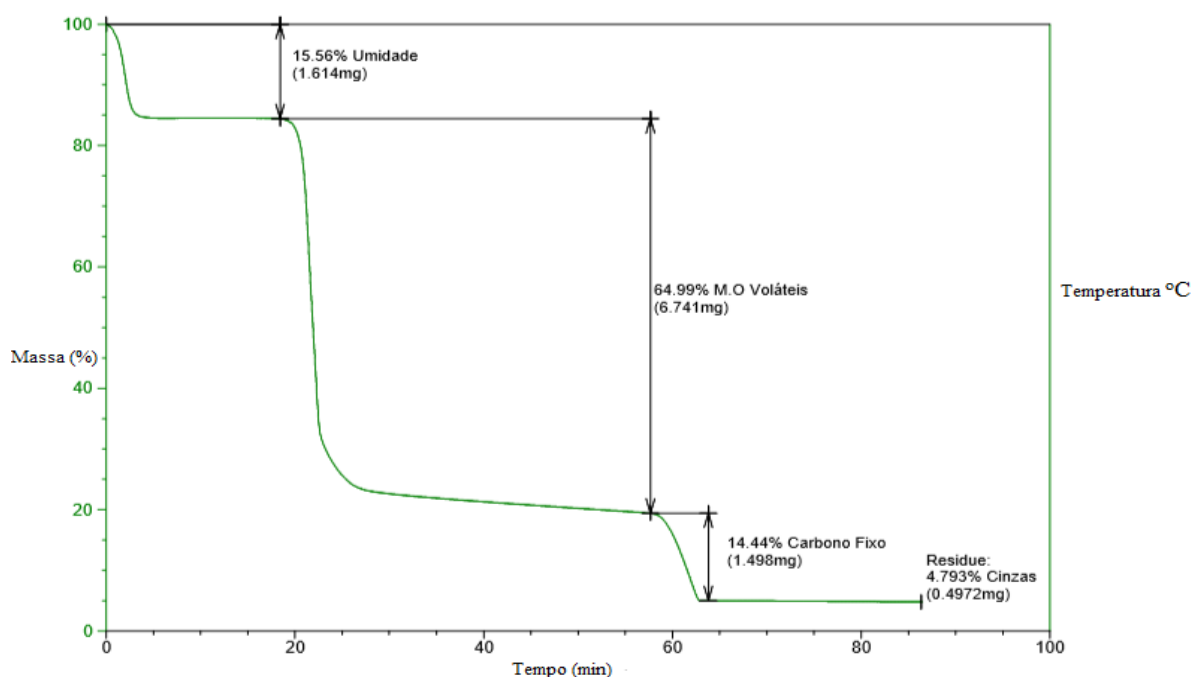


Figura 2: Curva TG utilizada para análise imediata das amostras de caules de mandioca. Fonte: O autor (2018).

Um resumo da análise imediata é apresentado na Tabela 2, onde são descritos os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas presentes nos resíduos de mandioca. A análise imediata mostrou a quantidade de cinzas (compostos inorgânicos e metais alcalinos), os quais foram de 4,3%, para as cascas, 4,79% para

o caule e 9,85% para as folhas. Esses valores de cinzas são inferiores a outros resíduos agrícolas, como casca de arroz (18%), semente de tucumã (7,5%) e casca de café (7,4%) (CRUZ, 2015). Considerando-se que o carbono fixo é um material combustível, pois o mesmo é a fração que permanece após a remoção de materiais voláteis e cinzas (NAKASHIMA *et al.*, 2017), os valores de carbono fixo encontrados nessa pesquisa (média de 16%) foram ligeiramente superiores aos encontrados na literatura disponível: 14,7% em Pattiya *et al.* (2012) e 10,96% em Veigas *et al.* (2016), o que pode estar relacionado com fatores regionais, tais como: solo, clima.

Tabela 2 - Resultados da análise imediata para os resíduos da colheita de mandioca. Fonte: O autor (2018).

| <b>Resíduos de Mandioca</b> | <b>Umidade (%)</b> | <b>Material Volátil (%)</b> | <b>Carbono Fixo (%)</b> | <b>Cinzas (%)</b> |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------|
| <b>Cascas</b>               | 10,6               | 68,8                        | 16                      | 4,3               |
| <b>Caules</b>               | 15,5               | 64,9                        | 14,4                    | 4,7               |
| <b>Folhas</b>               | 8,8                | 64,7                        | 16,3                    | 9,8               |

Portanto, as biomassas analisadas apresentaram materiais orgânicos voláteis (MV) com média de  $66 \pm 1,7\%$ , comparado às outras biomassas estudadas por outros autores, por exemplo, a casca de café ( $62 \pm 0,34\%$ ), semente de tucumã ( $70,23\% \pm 0,32\%$ ), casca de amendoim ( $57,96 \pm 0,49\%$ ) e casca de arroz ( $47,67 \pm 0,37\%$ ), (GARCIA *et al.*; 2012; CRUZ, 2015). Os resíduos de mandioca contêm elevados conteúdos de materiais voláteis, aproximadamente 70% em comparação as cascas de arroz e amendoim. Este é um indicativo para o rendimento dos processos de combustão e pirólise, pois maiores valores de materiais voláteis nos materiais lignocelulósicos aumentam a reatividade das mesmas, ou seja, aceleram o processo de queima desses materiais (DERMIBAS, 1997, BRAZ, 2014).

Os resultados encontrados por meio da análise imediata neste trabalho (Tabela 2) exibiram valores diferentes dos encontrados por Pattiya *et al.* (2012) e Veigas *et al.* (2016). Pattiya *et al.* (2012) encontraram 69,7% de materiais voláteis, 8,5% de umidade e 7,1% de cinzas para caules de mandioca. Veigas *et al.* (2016) detectaram

85,64% de materiais voláteis, 9,55% de umidade e 3,4% de cinzas para caules de mandioca da variedade IAC-90. Para as cascas de mandioca, não foram encontrados dados na literatura consultada de análise imediata. Provavelmente, esta pesquisa apresenta pela primeira vez os resultados da análise imediata para amostras de cascas de mandioca, o que aumenta o seu grau de importância para a ciência nacional e internacional.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados do Poder Calorífico Superior (PCS) experimental e Poder Calorífico Inferior (PCI) teórico, calculado pela equação 3 para os resíduos de mandioca.

Tabela 3-Valores do PCS experimental e PCI teórico para as amostras de resíduos de mandioca.  
Fonte: O autor (2018).

| <b>Partes da<br/>Mandioca</b> | <b>PCS<br/>experimental<br/>(MJ kg<sup>-1</sup>)</b> | <b>PCI teórico<br/>(MJ kg<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Cascas</b>                 | 15,39±0,09                                           | 13,86                                       |
| <b>Caules</b>                 | 15,76±0,13                                           | 14,28                                       |
| <b>Folhas</b>                 | 18,86±0,06                                           | 17,52                                       |

Comparando-se os valores de PCS das amostras de caules (15,76 MJ kg<sup>-1</sup>) com os resultados obtidos por Pattya *et al.* (2012) para caules (18,10 MJ kg<sup>-1</sup>) e Veigas *et al.* (2016) para caules da variedade IAC (16,59 MJ kg<sup>-1</sup>), notou-se que os resultados foram próximos. Analisando-se os resultados de PCS para as folhas de mandioca (18,86 ± 0,06) MJ kg<sup>-1</sup> e comparando-os com outras biomassas lignocelulósicas empregadas na geração de energia elétrica em biorefinarias, como o bagaço de cana-de-açúcar (17,5 ± 0,10) MJ kg<sup>-1</sup> (CRUZ, 2015), observou-se que os valores foram ligeiramente superiores, o que favorece a utilização desses resíduos de mandioca em processos termoquímicos para produção de bioenergia.

#### 4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Utilizando-se da difração de Raios-X, foi possível avaliar e discutir a mudança

na estrutura cristalina das partes dos resíduos da mandioca. Análises preliminares mostraram ser desnecessária a leitura para ângulos de difração  $2\theta > 70^\circ$ , uma vez que não foram detectados padrões de reflexões significativas acima dessa faixa angular (XU; SHI; WANG, 2013).

Na Figura 3 observou-se para a folha de mandioca um pico de difração intenso no ângulo  $26,7^\circ$ , o que corresponde a celulose cristalina (XU; SHI; WANG, 2013). Os demais picos nos ângulos  $29,9^\circ$  e  $38,3^\circ$  são menores e ocorrem antes da estabilização dos ângulos de difração. As amostras de caule apresentaram comportamento semelhante com pico de maior intensidade no ângulo  $22^\circ$  o que corresponde a a presença de  $\text{SiO}_2$  (Dióxido de Silício) que contribui para formação de regiões cristalinas (SEGAL *et al.*, 1959). Para as amostras de cascas observou-se um pico mais intenso e delgado em  $26,5^\circ$ , sendo esta a maior intensidade observada entre todas as amostras analisadas, o que pode caracterizar a presença de  $\text{SiO}_2$  proveniente do solo (XU; SHI; WANG, 2013). Para estas amostras, os picos identificados na região de  $2\theta$  entre  $15^\circ$  e  $27^\circ$  representam interações de *Van der Waals* entre as moléculas de glicose presentes tanto na celulose quanto na hemicelulose (SEGAL *et al.*, 1959).

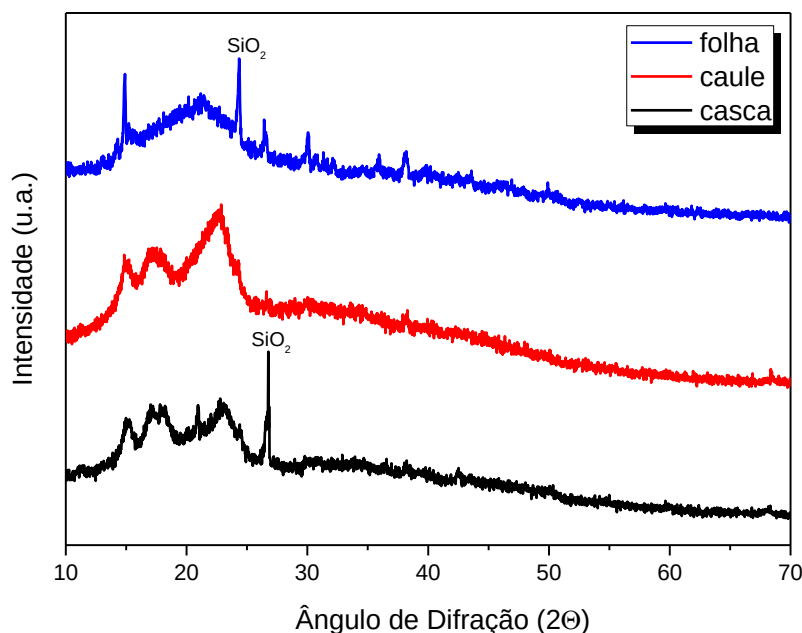


Figura 3: Difratograma de Raios X das amostras de mandioca. Fonte: O autor (2018).

O cálculo do índice de cristalinidade (IC) é uma medida importante, pois é fração da região de celulose cristalina e de regiões amorfas (correspondentes a lignina

e hemicelulose) (KELLEY, RIALS, GLASSER, 1987; XU, SHI, WANG, 2013). Quando todas as amostras analisadas possuem alto teores de celulose isso representa um maior índice de cristalinidade (PENG *et al.*, 2017), pois a celulose é considerada o único contribuinte para a região cristalina, enquanto a hemicelulose e a lignina contribuem para as regiões amorfas (XU, SHI, WANG, 2013). Além disso, é importante quantificar o IC dos resíduos de mandioca, pois o produto cristalino tem menor reatividade que o amorfo em processos térmicos (XU, SHI, WANG, 2013).

Os valores de IC calculados neste trabalho por meio da equação (4) correspondem a 56,1% para amostras de folhas de mandioca, 55,8% para cascas e 60,18% para caule. Observou-se que os valores variaram entre 55 a 60% o que indica que as amostras possuem um percentual médio de  $\approx 43\%$  de regiões amorfas. A contribuição da estrutura amorfa nas amostras deve-se ao alto teor de hemicelulose e lignina (XU; SHI; WANG, 2013). Portanto, observou-se maior valor de IC para as amostras de caule de mandioca ( $\approx 60,18\%$ ), isto pode estar correlacionado com a taxa máxima de combustão e a liberação de material altamente volátil, o que provavelmente causa um atraso na sua decomposição térmica (POLETTTO *et al.*, 2012).

#### **4.3.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR é uma técnica analítica que permite a determinação das mudanças que ocorrem nos materiais lignocelulósicos, atribuídas à presença de diferentes concentrações nos componentes da parede celular (hemicelulose, celulose e lignina), como resultado das características das fibras naturais (STUART, 2004; PĂRPĂRIȚĂ *et al.*, 2014). Esta análise complementar foi utilizada para identificação dos grupos funcionais dos resíduos de mandioca. Os espectros de infravermelho das amostras podem ser observados na Figura 4.



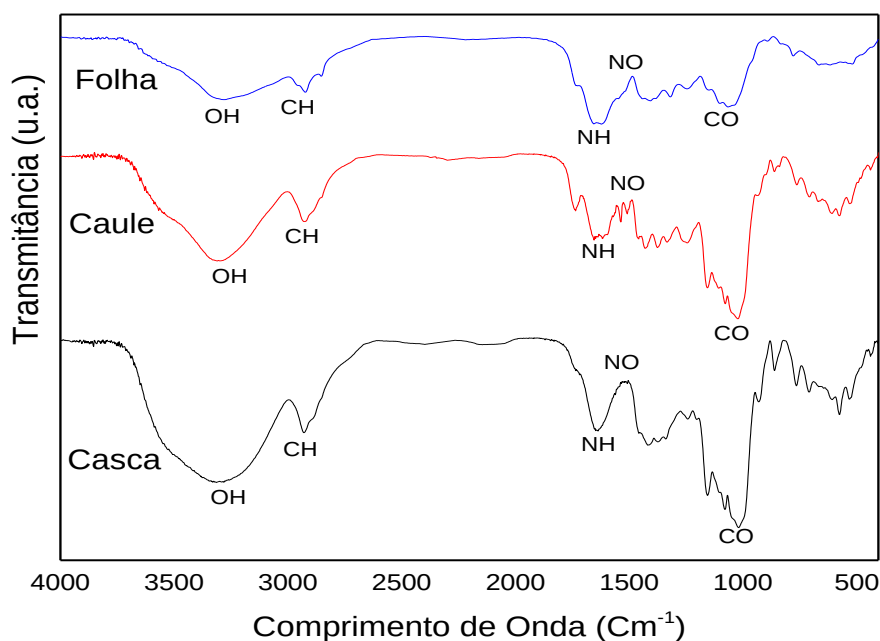


Figura 4: Espectrômetro de Infravermelho dos resíduos da colheita de mandioca: a) cascas, b) caules e c) folhas. Fonte: O autor (2018).

Os espectros de infravermelho mostraram absorções semelhantes para todos os resíduos, porém com intensidades diferentes, sendo a maior intensidade para as amostras de cascas de mandioca. Observou-se também no espectro de FTIR das amostras analisadas alguns possíveis grupos funcionais os quais são apresentados na Tabela 4.

Para todas as amostras, a banda localizada próxima a  $3314\text{ cm}^{-1}$  representa o alongamento ligado por pontes de hidrogênio do grupo hidroxila (OH), as quais foram atribuídas principalmente aos carboidratos e açúcares (celulose e lignina) ou as ligações glicosídicas da celulose (STUART, 2004; MOPOUNG *et al.*, 2015). Entre  $2915$  e  $2928\text{ cm}^{-1}$  observou-se as vibrações de alongamentos assimétricos de C-H,  $\text{CH}_2$  (celulose e lignina) e  $\text{CH}_3$  (possível lignina), esses alongamentos podem ser reduzidos por pré-tratamentos químicos, por exemplo: utilização de ácido, alcalino ou ozônio, o que permite uma solubilização de 30 a 60% para os substratos insolúveis (KRISTENSEN *et al.*, 2008). A banda entre  $1698$  e  $1711\text{ cm}^{-1}$  pode ser referente à vibração de alongamento de C=O (vibração de ácido alifático, carboxílicos e cetonas) para as amostras. De acordo com Mopoung *et al.* (2015) essas bandas identificadas como C-H, C=O e OH podem estar relacionadas com moléculas

de água (H<sub>2</sub>O), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) e metanol (CH<sub>3</sub>OH), os principais produtos nos quais as biomassas são decompostas.

As principais bandas encontradas para os três resíduos de mandioca, são: alongamento C-C e C-H relacionados aos grupos alcanos; C=O, vibrações de alongamento dos grupos carboxílicos e N-O assimétrico, como mostrados na Tabela 4. Os principais grupos funcionais encontrados nessa pesquisa coincidem com os apresentados por Sulaiman *et al.* (2018), entretanto com intensidades diferentes.

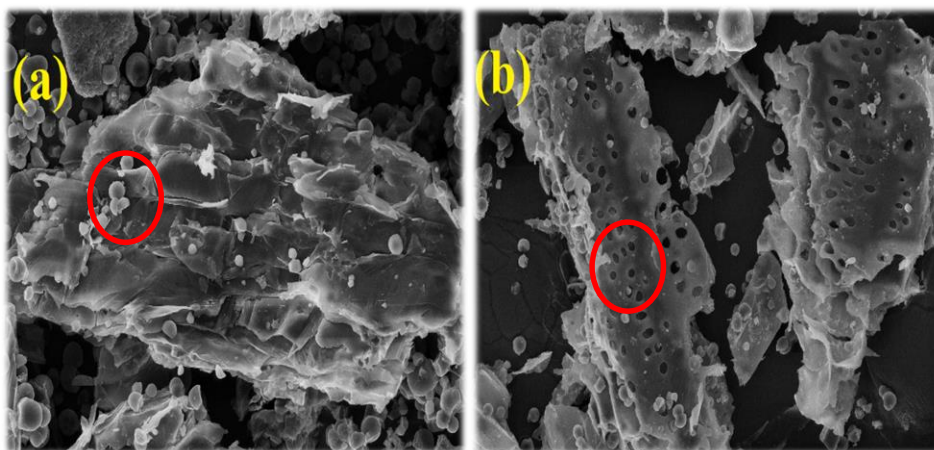
Tabela 4: Principais Grupos Funcionais obtidos por FTIR para os resíduos da colheita da mandioca. Fonte: O autor (2018).

| <b>Grupos Funcionais</b>                                                  | <b>Comprimento de Ondas (cm<sup>-1</sup>)</b> |        |        |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|--------|
|                                                                           | Cascas                                        | Caules | Folhas |
| <b>O-H</b> (alongamento de vibrações)                                     | 3314,8                                        | 3314,7 | 3308,4 |
| <b>C-H</b> (alongamento de grupos alcanos)                                | 2915,3                                        | 2928,7 | 2922,4 |
| <b>C-O</b> (alongamento de vibração de álcoois)                           | 1024,6                                        | 1037,3 | 1050,7 |
| <b>C-C</b> (alongamento de carbonos)                                      | 1423,3                                        | 1423,7 | 1423,5 |
| <b>N-H</b> dupla                                                          | 1626,6                                        | 1633,3 | 1645,8 |
| <b>C=O</b> (alongamento de vibrações em grupos carboxílicos e carbonilas) | 1711,4                                        | 1698,4 | 1705,3 |
| <b>N-O</b> (trecho assimétrico)                                           | 1518,6                                        | 1528,3 | 1522,2 |

Portanto, os espectros de infravermelho viabilizaram a identificação dos principais grupos funcionais e bandas de ligação presentes nos resíduos de mandioca. Entretanto, não foi possível diferenciar as biomassas estudadas, confirmando os principais constituintes lignocelulósicos. Por meio desta técnica foi possível comprovar que as biomassas apresentaram estruturas complexas e com propriedades físico-químicas relativamente diferentes (ÖZSIN; PÜTÜN, 2017).

#### 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV são mostradas na Figura 5 e as características morfológicas do caule, cascas e folhas da mandioca são ilustradas. Notou-se que todas as amostras possuem estruturas amorfas ou desordenadas, confirmando os resultados encontrados na análise de Raios-X. Os resíduos *in natura* do caule da mandioca (Figura 5b) exibiram uma estrutura densa, alinhada e com pequenos furos, superfície uniforme e ordenada, com a distribuição das fibras na mesma direção e sentido (isotropia). Entretanto, devido ao processo de moagem das amostras, notou-se quebras nas estruturas tubulares e certa desordem estrutural. Kamaline *et al.* (2018) e Sulaiman *et al.* (2018) utilizaram imagens MEV para analisar amostras de caule de mandioca *in natura* e concluíram que estas possuem padrão ordenado linearmente e superfície não distorcida, comprovando as características encontradas nessa pesquisa.



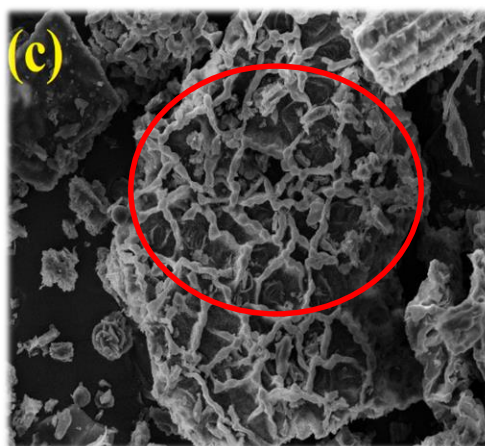


Figura 5: Micrográficos de MEV das amostras de resíduos de mandioca *in natura*:(a) cascas, (b) caule e (c) folhas, com amplitudes de 1300, 1000 e 780 vezes, respectivamente. Fonte: O autor (2018).

Para as amostras de cascas de mandioca (Figura 5a), observou-se uma superfície compacta, rugosa e não uniforme. As cascas apresentaram também sobre a superfície estrutural alguns grânulos, que provavelmente podem ser de amido (principal fonte de armazenamento de energia nas plantas), tais resultados concordaram com os encontrados por Leite, Zanon e Menegalli (2017). Finalmente, as amostras de folhas (Figura 5c) apresentaram furos superficiais e uma estrutura porosa semelhante a uma colméia e/ou emaranhado da parede celular, mais conhecida na literatura como *honeycomb* (CRUZ *et al*, 2018), isso pode ter sido causado pelo processo de moagem da amostra, a qual pode perturbar a matriz de carboidrato-lignina presente na superfície da folha, causando uma alteração na morfologia principalmente devido à ausência de fibras alongadas (KAMALINE *et al.*, 2018).

#### 4.3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

Esta técnica foi utilizada para a determinação da composição dos principais elementos inorgânicos e metais alcalinos presentes nos resíduos da mandioca *in natura*. Esses constituintes inorgânicos, quando submetidos à processos térmicos, podem ser liberados na forma de gases poluentes para o ambiente e também contribuem para a formação de cinzas geradas no processo de queima de biomassas (SALMAN, 2014). A Tabela 5 apresenta o percentual médio de todos os elementos encontrados nas amostras de mandioca utilizando EED. Como pode ser observado, todas as amostras possuem grande quantidade de Carbono e Oxigênio, com médias

de 53,53% e 45,43%, respectivamente.

Tabela 5 - Resultados encontrados em percentual (%) na análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) dos compostos inorgânicos e metálicos para os resíduos da mandioca. Fonte: O autor (2018).

| Amostras           | C          | O          | Mg        | Al        | K         | Ca        | P             | Si            | S             | Cl            |
|--------------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>Cascas</b>      | 50,29±0,26 | 48,95±0,20 | 0,11±0,02 | 0,13±0,01 | 0,27±0,02 | 0,25±0,02 | n.d           | n.d           | n.d           | n.d           |
| <b>Caules</b>      | 51,47±0,42 | 47,49±0,36 | 0,21±0,11 | 0,22±0,73 | 0,40±0,03 | 0,21±0,03 | n.d           | n.d           | n.d           | n.d           |
| <b>Folhas</b>      | 58,83±0,97 | 39,94±0,92 | 0,27±0,08 | 0,13±0,03 | 0,24±0,07 | 0,19±0,06 | 0,05<br>±0,01 | 0,16<br>±0,02 | 0,04<br>±0,02 | 0,10<br>±0,02 |
| <b>Valor médio</b> | 53,53±0,28 | 45,43±0,28 | 0,17±0,03 | 0,16±0,31 | 0,30±0,02 | 0,15±0,15 | 0,05±0,01     | 0,16±0,02     | 0,04±0,02     | 0,10±0,02     |

n.d. abaixo do limite de detecção do equipamento

Alguns metais quantificados nas amostras de resíduos de mandioca, tais como: Mg e Al estão presentes no solo, e conseqüentemente, podem ser incorporados nas estruturas das plantas (RAMALHO *et al.*, 2001). Para as amostras de caule de mandioca, os valores quantificados dos elementos: cálcio (Ca = 0,21%), magnésio (Mg = 0,21%) e potássio (K = 0,40%) estão próximos aos resultados encontrados para o bagaço de cana-de-açúcar (0,49, 0,18 e 0,88%), respectivamente, como apresentados por Crespi *et al.* (2011), o que representa bons resultados para a utilização dos resíduos de mandioca em processos termoquímicos, pois a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar é utilizada como combustível em diversas biorefinarias para a geração de energia elétrica no Brasil (ABUD; SILVA, 2019).

Apenas as folhas de mandioca apresentaram teores de Silício (Si = 0,16%), o qual é absorvido do solo pelas raízes e transportado até as folhas pelo xilema, ou seja, o tecido das plantas vasculares por onde circula a água e sais minerais dissolvidos (SULAIMAN *et al.*, 2018). Convém ressaltar que para fins comparativos das folhas de mandioca, não foram encontrados dados na literatura consultada para análise de espectroscopia de energia dispersiva. Entretanto, com base nos resultados encontrados para as amostras de cana-de-açúcar por Szczerbowski *et al.* (2014), os quais afirmaram que o silício (Si) é um elemento que faz parte da composição das folhas da cana-de-açúcar.

Os elementos Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Cobalto (Co) não foram identificados nos resíduos de mandioca, possivelmente porque as concentrações estavam abaixo dos limites de quantificação do equipamento. Embora

as concentrações observadas para Cr, Ni, Cu, Zn e Co estejam abaixo do limite de detecção, isso não significa que esses metais não possam estar presentes nesses resíduos (CRESPI *et al.*, 2011).

#### 4.3.7 Análise Térmica (Curvas TG/DTG)

A análise térmica (TG/DTG) para as amostras de resíduos da colheita de mandioca (cascas, caule e folhas) foi realizada sob atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte ( $N_2$ ). A Figura 6 apresenta as curvas TG/DTG para as amostras de cascas da mandioca. Observou-se que a perda de umidade por evaporação, que ocorreu da temperatura ambiente até aproximadamente 120 °C representou um percentual de 11,2% para atmosfera oxidante e 10,2% (inerte) para todas as amostras, tais resultados para o teor de umidade, corroboram com os valores obtidos pela análise imediata (10,6%).

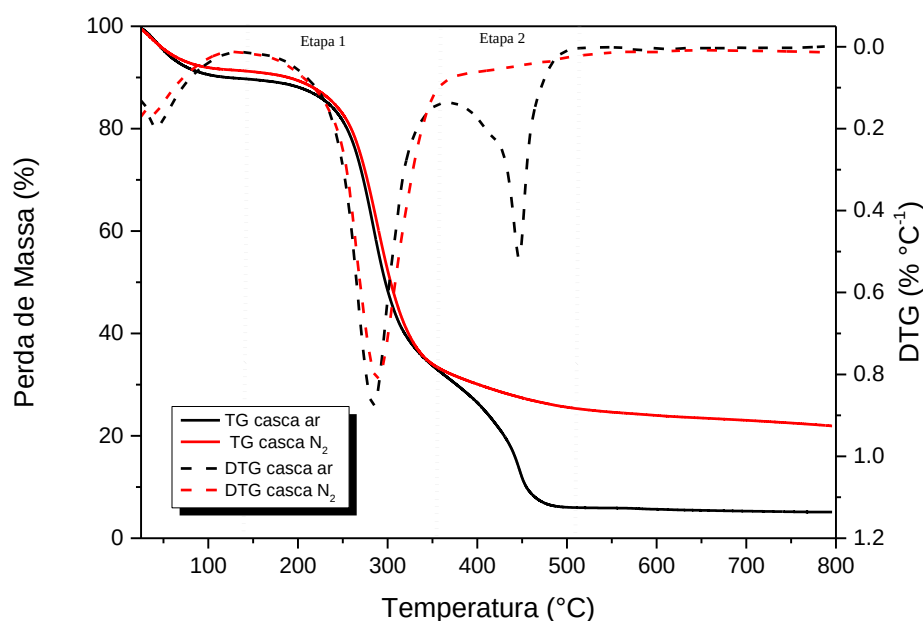


Figura 6: Curvas TG / DTG para as amostras de cascas de mandioca em atmosferas de combustão (ar sintético). Fonte: O autor (2018)

Em atmosfera de combustão convencional nos materiais lignocelulósicos, o primeiro estágio de decomposição ocorre entre 200 e 350 °C, o qual é denominado processo de devolatilização (SHEN *et al.*, 2011). Para as amostras de cascas de mandioca, a devolatilização se iniciou em  $\approx 136$  °C em ambas as atmosferas com picos intensos em aproximadamente 286 °C (curva DTG). Este evento é responsável pela

maior perda de massa das amostras durante a combustão e conhecido como um pico de máxima taxa de combustão, no qual se origina o *biochar*. Os picos observados em 247 e 334 °C (etapa1) são referentes à decomposição da holocelulose ( $\approx 82,8\%$ , hemicelulose + celulose) e lignina ( $\approx 12,2\%$ ) em atmosfera de ar sintético, respectivamente. A partir de 500 °C a perda de massa em atmosfera oxidante permanece constante, o que representa o teor de cinzas ( $\approx 5\%$ ).

Em atmosfera oxidante, a degradação da lignina (etapa 2), inicia em torno de 380 °C até  $\approx 550$  °C, com temperatura de pico em 450 °C. Pattya (2011) identificou que para as amostras de caule de mandioca, a lignina se decompõe em atmosfera inerte entre 500 e 700 °C. Veigas *et al.* (2016) utilizaram as curvas TG/DTG em atmosferas oxidante e inerte para as amostras de caule de mandioca, entretanto não quantificaram os percentuais da degradação de holocelulose e lignina, mas mostraram que a 370 °C a perda de massa torna-se praticamente constante (combustão do carbono fixo) e finalizando-se por volta de 610 °C. Cruz (2015) também utilizou as curvas TG/DTG para analisar a degradação térmica do bagaço de cana-de-açúcar e observou que em ar sintético as temperaturas de pico das decomposições de holocelulose e lignina residual foram em 324 e 457°C, com a presença de um “ombro” em  $\approx 310$  °C.

Em relação à temperatura de ignição desse material, este é definido comparando-se as curvas TG em atmosferas oxidantes e inertes e observando-se quando a taxa de perda de massa em atmosfera de ar sintético torna-se maior do que em atmosfera inerte (CRNKOVIC *et al.*, 2012). Para o presente trabalho esse valor foi observado em  $\approx 350$  °C para amostras de cascas de mandioca.

Após a combustão do biochar (etapa 2) ocorreu a formação das cinzas, este percentual de cinzas foi quantificado por meio do final da curva TG (800 °C), ou seja, 5% em atmosfera de ar sintético (80% N<sub>2</sub>). A composição dessas cinzas é variável, pois depende da natureza, manejo e condições operacionais das biomassas e processos térmicos, tais fatores influenciam nas transformações químicas entre as fases orgânicas e inorgânicas dos materiais lignocelulósicos (JENKINS *et al.*, 1998; CRUZ; CRNKOVIC, 2015).

A Figura 7 mostra as curvas TG/DTG para as amostras de resíduos de mandioca (caule). Para esta amostra, a perda de umidade foi de 8% em ar sintético e 17,1% em

N<sub>2</sub>, e apresenta valores diferentes dos encontrados por meio da análise imediata (15,5%). A etapa 2 (decomposição da matéria orgânica) se inicia 120 °C. Os 3 (três) picos bem definidos em atmosfera oxidante foram observados em 290, 400 e 455 °C e são definidos como os picos de degradação térmica de hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. As porcentagens de cinzas (5%) foram próximas aos valores encontrados pela análise imediata (4,7%). Convém ressaltar que a máxima taxa de combustão foi da ordem de 1,1% °C<sup>-1</sup> (curva DTG).

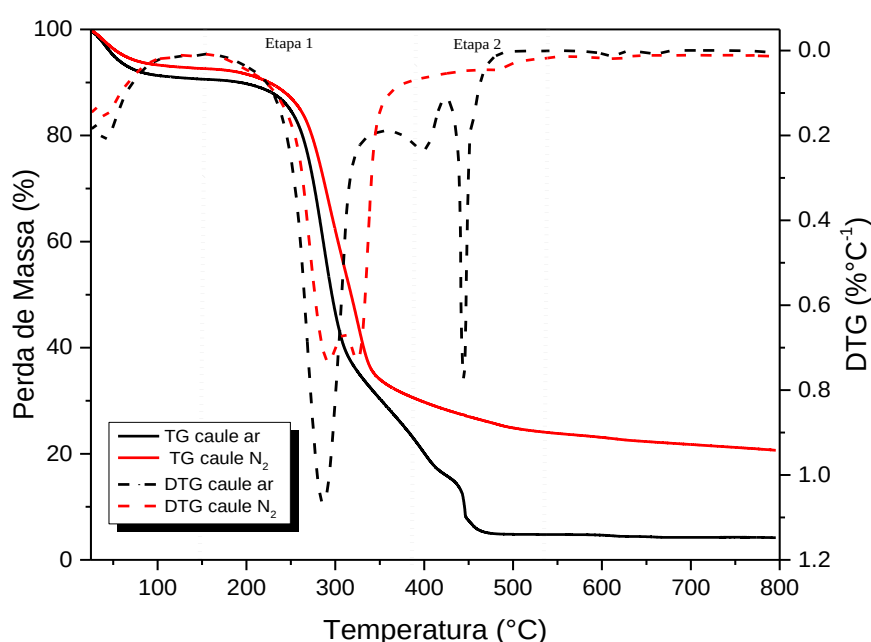


Figura 7: Curvas TG/DTG para as amostras de caule de mandioca em atmosferas oxidante e inerte. Fonte: O autor (2018)

A Figura 7 também mostra o comportamento térmico (curva DTG) em atmosfera inerte (pirólise). Para esta atmosfera, notou-se um único evento de perda de massa, ocorrendo em aproximadamente 296 e 330 °C (processo de devolatização) e com dois picos subsequentes, enquanto que na atmosfera oxidante ocorreu um pico em 285 °C referente à máxima taxa de perda de massa relacionada à decomposição térmica de materiais voláteis e orgânicos.

Para as amostras de folhas de mandioca em ambas as atmosferas apresentadas na Figura 8, comportamentos térmicos diferentes foram observados em relação às outras



partes da mandioca, tais como: menor perda de umidade (5,3% em ar sintético). Além disso, nesta amostra, a perda de hemicelulose (etapa 1) correspondeu a 51,1% (em ar) e 47,25% ( $N_2$ ). Já para a decomposição da celulose foi quantificada em 31,7% (em ar) e 16,2% (em  $N_2$ ). A quantidade de cinzas (5% em atmosfera oxidante) apresentou valores aceitáveis comparados com amostras de cascas de arroz (29,14%) e bagaço de cana (3,03%) (BRAZ, 2014).

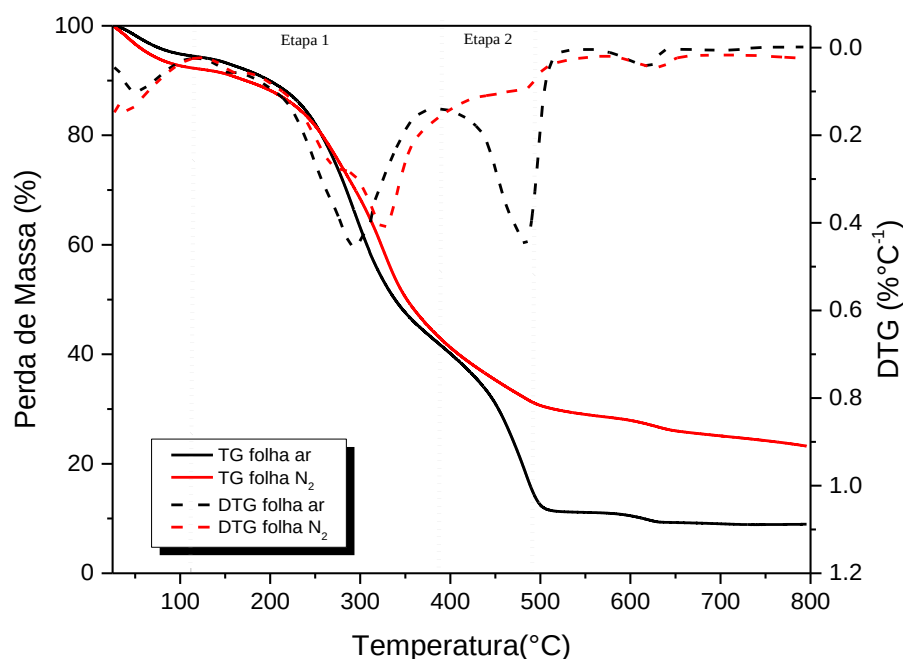


Figura 8: Curvas TG/DTG para as amostras de folhas de mandioca em atmosferas oxidante e inerte. Fonte: O autor (2018)

Em atmosfera  $N_2$  (pirólise) é observado um “ombro” em  $\approx 300$  °C, o que indicou a decomposição conjunta da hemicelulose e celulose denominada de holocelulose (etapa 1), relacionada a perda de massa de materiais orgânicos e voláteis nas faixas de temperatura de 200 a 425 °C, ou seja, o processo de devolatilização dessas biomassas.

A Tabela 6 mostra um resumo das faixas de temperatura e dos estágios de degradação térmica das biomassas de mandioca e estas foram obtidas com uma razão de aquecimento de  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  nas atmosferas de ar sintético (80%  $N_2$ ) e 100%  $N_2$ .

Portanto, analisando-se as curvas TG/DTG para todas as amostras de resíduos da

colheita de mandioca (cascas, caules e folhas), observou-se algumas semelhanças no comportamento de decomposição térmica em ambas as atmosferas, confirmando que cerca de 77% das amostras foram decompostas em temperaturas abaixo de 500 °C.

Tabela 6 - Resumo das etapas de degradação térmica e faixas de temperaturas dos resíduos de mandioca. Fonte: O autor (2018).

| Resíduos de mandioca | Etapas de Degradação | Temperaturas (°C) |                |
|----------------------|----------------------|-------------------|----------------|
|                      |                      | Ar                | N <sub>2</sub> |
| <b>cascas</b>        | 1                    | 136-374           | 139- 450       |
|                      | 2                    | 347- 510          | 353-497        |
|                      | 3                    | -                 | -              |
| <b>caules</b>        | 1                    | 145-384           | 120- 384       |
|                      | 2                    | 367- 533          | 369-527        |
|                      | 3                    | -                 | -              |
| <b>folhas</b>        | 1                    | 139,5-293         | 140,5- 399     |
|                      | 2                    | 386,2- 488        | 367-487,1      |
|                      | 3                    | -                 | -              |

De maneira geral, para o processo de combustão, as amostras de cascas e caule de mandioca apresentaram os melhores resultados, ou seja, maiores teores de materiais orgânicos totais foram consumidos durante os processos térmicos. Em relação aos teores de cinzas, todas as amostras apresentaram valores próximos ( $\approx 5\%$ ), o que indica composição química semelhante.

Desta forma, a partir da utilização da técnica de análise termogravimétrica (curvas TG/DTG), foi possível observar os percentuais estimatimados dos teores de hemicelulose, celulose e lignina, logo, uma determinação semi-quantitativa destes constituintes presentes nas biomassas.

## 5.CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este estudo investigou as principais características físico-químicas dos resíduos da colheita de mandioca. Identificou-se que as características desses resíduos são semelhantes a outras biomassas estudadas por outros autores em relação à composição elementar e de metais. Avaliou-se também o comportamento das etapas de degradação térmica em atmosfera oxidante (combustão) e inerte (pirólise) por meio de técnicas termoanalíticas (curvas TG/DTG). Para as atmosferas oxidantes dos resíduos, os

segundos e terceiros estágios de decomposição térmica foram atribuídos à degradação de hemicelulose, celulose e lignina respectivamente, com o processo de devolatilização e carbonização ocorrendo entre 120 e 500 °C para todas as amostras estudadas.

Por meio da caracterização morfológica (imagens MEV) para as três partes da mandioca *in natura*, observou-se estruturas densas com pequenos poros (caules), superfície compacta e rugosa (cascas) e apresentam furos ao longo da superfície externa (folhas). Complementarmente, a difração de Raios X (DRX) revelou que as amostras possuíam uma estrutura amorfa ( $\pm 42\%$ ) o que facilita a degradação térmica e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) apresentou mudanças ocorrendo nos materiais lignocelulósicos, bem como as principais bandas e grupos funcionais presentes nas biomassas analisadas. A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EES) confirmou a quantidade de carbono, oxigênio, alumínio, potássio, cálcio, magnésio e fósforo presentes nas biomassas, os quais podem estar presentes nas cinzas, estas diminuem a eficiência do processo térmico quando o enfoque é a utilização de biomassas em sistemas industriais (ex: caldeiras).

Portanto, analisando-se o contexto nacional da utilização de biomassas, o bagaço de cana-de-açúcar representa 17,5% do consumo energético brasileiro o que incentiva pesquisar e caracterizar outros tipos de biomassas para utilização como fonte de bioenergia no Brasil. A utilização de resíduos da colheita de mandioca em plantas térmicas pode contribuir para o desenvolvimento de diversos setores industriais com diferentes fontes de resíduos agroindustrias, típicos de cada região do País, auxiliando no desenvolvimento sustentável do sistema energético.

Recomenda-se para trabalhos futuros a caracterização físico-química dos resíduos da colheita de mandioca para utilização como fonte de bioenergia em outras regiões brasileiras, o que facilita a integração da coleta e construção de unidades de cogeração a partir da potencialidade identificada desses materiais como combustível. Sugere-se também, uma avaliação do ciclo de vida (ACV) para avaliar incertezas da eficiência energética e desempenho ambiental na utilização de resíduos de mandioca em processos termoquímicos.

Do ponto de vista social e ambiental, sugere-se a realização de pesquisas para projeção de unidades de cogeração de energia em cooperativas com a utilização de

resíduos agrícolas, o que poderá fornecer um destino adequado a estes resíduos e assim evitar problemas ambientais.

## 6. REFERÊNCIAS

ABUD, Ana K. de Souza; SILVA, Carlos E. de Farias. Bioethanol in Brazil: Status, Challenges and Perspectives to Improve the Production. **Bioeth. Produc. Food Crop**, v.21, p.417-443, 2019.

ADEKUNLE, Ademola; ORSAT, Valerie; RAGHAVAN, Vijaya. Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 64, p.518-530, 2016.

ASTM E1617-94 Standard Practice for Reporting Particle Size Characterization Data. Book of Standards Volume: 14.02<[www.astm.org](http://www.astm.org)> acesso em 29/03/2018.

ASTM E1755 - 01 - Standard Test Method for Ash in Biomass. Book of Standards Volume: 11.06<[www.astm.org](http://www.astm.org)> acesso em 29/03/2018.

Balanço Energético Nacional (BEN). **Relatório Final-2017**. Disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2017.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf). Acesso em: 02.11.17.

BARRETO, E. J. F. (Coord.). **Combustão e gaseificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

BONASSA, Gabriela *et al.* Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 82, p.2365-2378, 2018.

BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. M. Physical – chemical Characterization of Biomass Samples for Application in Pyrolysis Process. **Chem. Engineering Transactions**, v. 37, p. 523-528, 2014.

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

COELHO, P.; COSTA, M. **Combustão**. Lisboa: Orion, 2012.

CRESPI, Marisa S. *et al.* Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing. **J. Thermal Anal. Calorim.**, v. 106, p.753-757, 2011.

CRNKOVIC, P. M. *et al.* Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. **Biomass Bioenergy**, v. 44, n. 1, p. 8-16, 2012.

CRUZ, G. **Características físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e a correlação entre suas emissões e os resíduos gerados sob diferentes condições atmosféricas em um forno tubular de queda livre (DTF)**. 2015. 273 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

CRUZ, Glauber; CRNKOVIC, Paula Manoel. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmospheres. **J. Thermal Anal. Calorim.**, v. 123, n. 2, p.1003-1011, 2015.

CRUZ, G., SANTIAGO, PA, BRAZ, CEM *et al.* Investigation into the physical–chemical properties of chemically pretreated sugarcane bagasse. **J. Therm Anal Calorim**, v.132, p.1030-1053, 2018.

DRIEMEIER, C. *et al.* Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**, v. 214, n. 1, p. 111-116, 2011.

EDHIREJ, Ahmed *et al.* Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **Intern.J.Biol. Macromol.**, 101:75-83, 2017.

Empresa Brasileira de Pesquisa Energética (EPE). **Anuário Estatístico de Energia Elétrica**. Disponível em: <http://epe.gov.br/pt>. Acesso em 12.07.2017.

GARCÍA, R. *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technol.**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GHANI, N. Muhammad Aslaam Mohamed Abdul; VOGIATZIS, Chrysafis; SZMEREKOVSKY, Joseph. Biomass feedstock supply chain network design with biomass conversion incentives. **Energy Policy**, v. 116, p.39-49, 2018.

HU, Y. *et al.* CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases. **Fuel**, v. 79, n. 15, p. 1925-1932, 2000.

IEA (International Energy Agency). **Bioenergy annual report**. Disponível em: <[http://www.energytech.at/pdf/iea\\_bereport06.pdf](http://www.energytech.at/pdf/iea_bereport06.pdf)>. Acesso 12.07.2018.

IUPAC- **International Union of Pure and Applied Chemistry**. Disponível em [http://old.iupac.org/publications/analytical\\_compendium](http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium), 2009.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Produção agrícola municipal** - agricultura temporária, 2015. Acesso em: 08.11.18.

ISAHAK Wnrw, HISHAM Mwm, YARMO MA, HIN TY. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renew Sust. Energ.** 16(8):10–23, 2012.

JENKINS, B. Combustion properties of biomass. **Fuel Proc. Techn.**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.

JIAO, Jianling; LI, Jingjing; BAI, Yu. Uncertainty analysis in the life cycle assessment of cassava ethanol in China. **J. Cleaner Prod.**, v. 206, p.438-451, 2019.

KAMALINI, A. *et al.* Optimization of sugar recovery efficiency using microwave assisted alkaline pretreatment of cassava stem using response surface methodology and its structural characterization. **J. Molec. Liquids**, 254, 55-63, 2018.

KELLEY, S.S T.G. RIALS, W.G. GLASSER. Relaxation behaviour of the amorphous components of wood, **J. Materials Science**, v.22, p. 617-624, 1987.

KREUGER, E., SIPOS, B., ZACCHI, G., SVENSSON, S.-E., BJÖRNSSON, L. Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: The benefits of steam pretreatment and co-production. **Bioresour. Technol.** 102:3457–3465, 2011.

KRISTENSEN JB, THYGESEN LG, FELBY C, JØRGENSEN H, ELDER T. Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. **Biotechnol. Biofuel** 1(5):1-9, 2008.

LEITE, Anna Leticia Moron Pereira; ZANON, Caroline Dalcin; MENEGALLI, Florencia Cecilia. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, 962-970, 2017.

LIU B, WANG F, ZHANG B, BI J. Energy balance and GHG emissions of cassava based fuel ethanol using different planting modes in China. **Energy Policy**,56:10–20, 2013.

MCKENDRY P. Energy production from biomass: overview of biomass. **Bioresour Technology**, 83:37–46,2002.

MOPOUNG, S., MOONSRI, P., PALAS, W., KHUMPAI, S. Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from **Aqueous Solution. Sci. World J**,2015.

NAQVI, Salman Raza *et al.* Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives. **Renew. Sust. Energy Rev.s**,81: 1247-1258, 2018.

OKUDOH V, TROIS C, WORKNEH T, SCHMIDT S. The potential of cassava biomass and applicable technologies for sustainable biogas production in South Africa: a review. **Renew Sust Energy**. 39:35–52,2014.

ÖZSIN, Gamzenur; PÜTÜN, Ayşe Eren. Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. **Waste Management**, v. 64, p.315-326, 2017.

OZTURK, Munir *et al.* Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. **Renew.Sust. Energy Rev.**,79: 1285-1302,2017.

PĂRPĂRIŃĂ, Elena *et al.* TG/FT–IR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites. **Polymer Degrad. Stability**, v. 109, p.13-20, 2014.

PATTIYA, Adisak; SUKKASI, Sittha; GOODWIN, Vituruch. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**.44:1067-1077,2012.

PATTYIA, Adisak. Thermochemical characterization of agricultural wastes from Thai cassava plantations, Energy Sources, Part A Recover. **Util. Environ. Eff.** 33 (8):115-124,2011.

PEDUZZI, Emanuela; BOISSONNET, Guillaume; MARÉCHAL, François. Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. **Fuel**, v. 181, p.207-217,2016.

PENG, Xiaowei *et al.* Combustion performance of biocrude oil from solvolysis liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* by thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy. **Bioresource Techn.**, v. 238, p.510-518, 2017.

PEREIRA, S.; COSTA, M. Short rotation coppice for bioenergy: From biomass characterization to establishment – A review. **Renew. Sust. Energy**,74: 1170-1180.2017.

POLETO M, ZATTERA AJ, SANTANA RMC. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. **Biores. Technol.** 126(1): 7-12, 2012.

PORTUGAL-PEREIRA, Joana *et al.* Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **B. Bioenergy**, v. 81, p.521-533, 2015.

RAMALHO JFGP, AMARAL SOBRINHO NMB. Metais pesados em solos cultivados com cana de açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Revista de Floresta e Ambiente**.,9-120, 2001.

RODRIGUES, A. L. P. *et al.* Application of cassava harvest residues (*Manihot esculenta* Crantz) in biochemical and thermochemical conversion process for bioenergy purposes: A literature review. **African J.Biotech.**, v. 17, n. 3, p.37-50,17,2018.

SALMAN, J.M. Optimization of Preparation Conditions for Activated Carbon from Palm Oil Fronds Using Response Surface Methodology on Removal of Pesticides from Aqueous Solution. **Arab. J. Chem.** 7, 101-108, 2014.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SHEN, D. K. *et al.* Thermal degradation mechanisms of wood under inert oxidative environments using DAEM methods. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 2047-2052, 2011.

SIMANGUNSONG, B.c.h. *et al.* Potential forest biomass resource as feedstock for bioenergy and its economic value in Indonesia. **Fors. Pol. Econ.**,81:10-17.,2017.

SORAPIPATANA C, YOOSIN S. Life cycle cost of ethanol production from cassava in Thailand. **Renew Sust Energ Rev.**15(2):3–9,2011.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

SULAIMAN, Nurul Syuhada *et al.* Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. **J. Cleaner Production**, v. 198, p.1422-1430, 2018.

SUTTIBAK, Suntorn; SRIPRATEEP, Keartisak; PATTIYA, Adisak. Production of Bio-oil via Fast Pyrolysis of Cassava Rhizome in a Fluidised-Bed Reactor.**EnergyProcedia**,14:668-673,2012.

SZCZERBOWSKI, D., PITARELO, A.P., ZANDONÁ FILHO, A., RAMOS, L.P. Sugarcane biomass for the biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. **Carbohydr. Polym.** 114, 95–101, 2014.

TOKLU E, GÜNEY MS, IŞIK M, COMAKLI O, KAYGUSUZ K. Energy production, consumption, policies and recent developments in Turkey. **Renew. Sust. Energy Rev** 14 (1):72–86,2010.

TORQUATO *et al.* New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO2 atmosphere: validation and application to different biomasses. **J Therm Anal Calorim**, 128:1-14, 2017.

VAN LOO S, KOPPEJAN J. **The handbook of biomass combustion and cofiring**. London: Routledge; 2010.

VEIGAS, João Paulo Soto *et al.* Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. **Renewable Energy**, 93:691-699,2016.

VILLENEUVE J, PALACIOS JH, SAVOIE P, GODBOUT S. A critical review of emission standards and regulations regarding biomass combustion in small scale units. **Bioresour Technol** 111:1–11, 2012.

WELFLE, Andrew. Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. **Biomass Bioenergy**, 105: 83-95,2017.

WERTHER J, SAENGER M, HARTGE E-U, OGADA T, SIAGI Z. Combustion of agricultural residues. **Prog Energy Combust Sci**, 26:1–27, 2000.

XU, Feng; SHI, Yong-cheng; WANG, Donghai. X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p.904-917, 2013.

YU, C. T., CHEN, W. H., HOMENS, L. C., E HWANG, W. S. Características da Estrutura Mudanças da Palha de Arroz Tratadas com Solução de Ácido Fervido. **Cultivo Ind. Prod.**, 29, pp. 308–315, 2009.

ZHANG, Huiyan *et al.* Fast pyrolysis of cellulosic ethanol solid residues with high ash and lignin contents in a fluidized bed. **J. Analytical App. Pyrolysis**, v. 128, p.217-223, 2017.

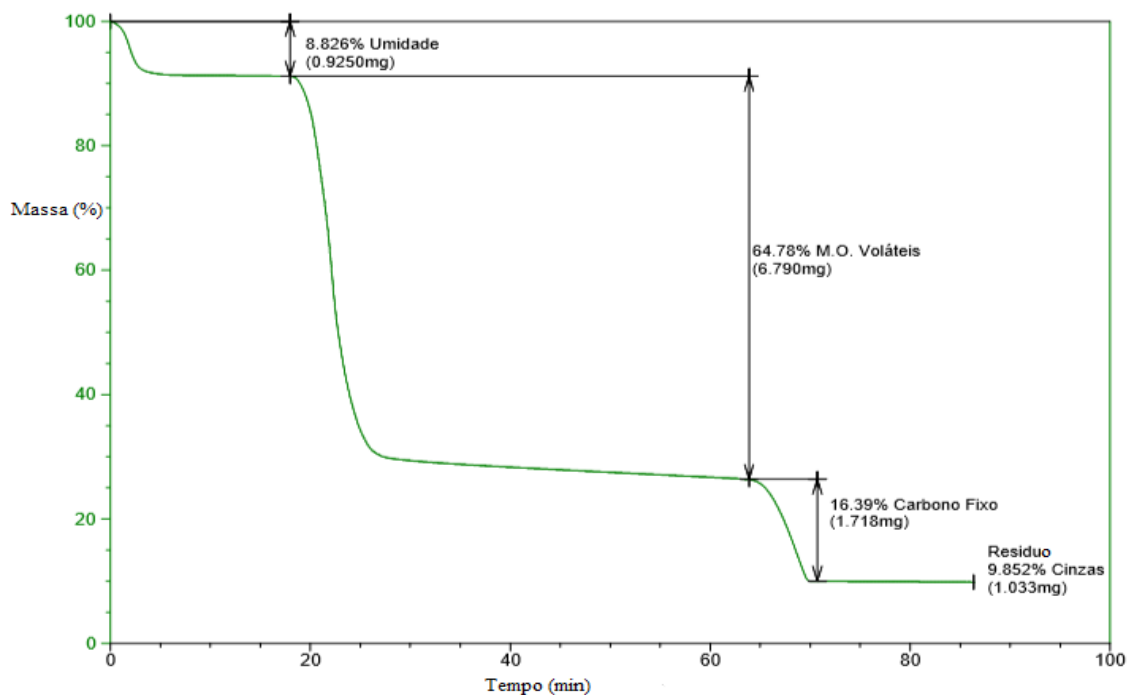
ZHANG, Kai *et al.* Catalytic Conversion of Cassava Residues to Ethylene Glycol Via a One-Pot Hydrothermal Reaction. **Wast. Biomass Valor.**, v. 8, n. 7, p.2443-2450, 2016.

ZHAO, Xiaoli *et al.* Public preferences for biomass electricity in China. **R. Sust. Energy Rev.**, v. 95, p.242-253, 2018.

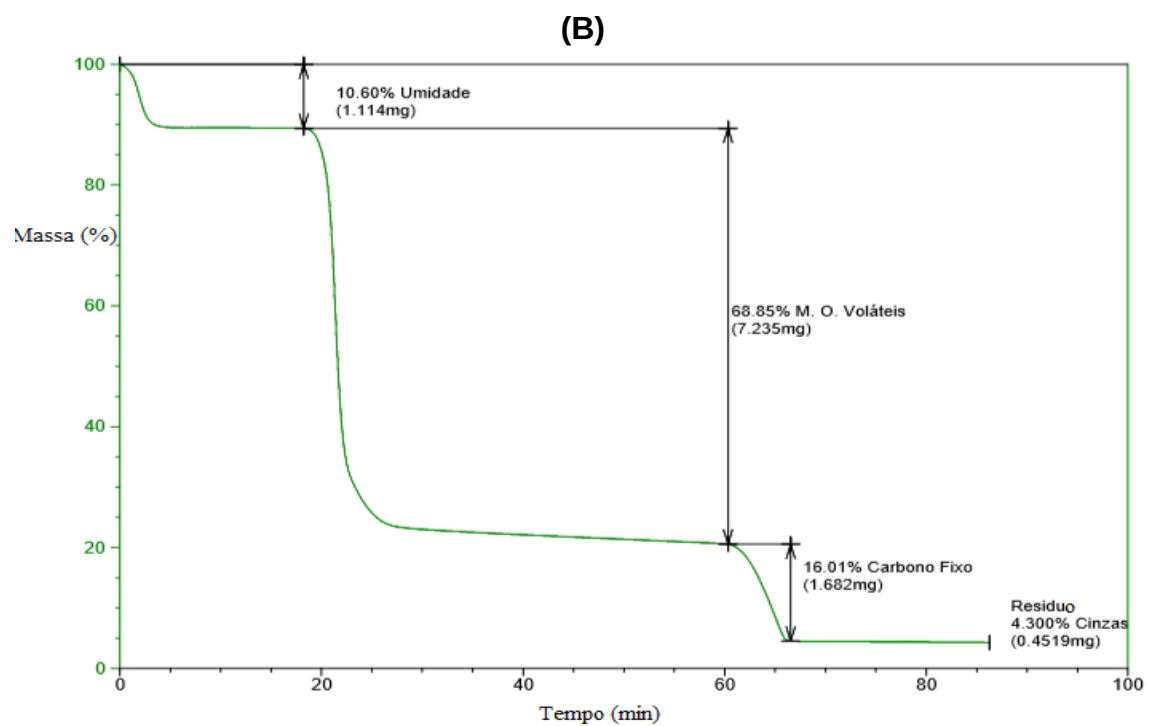
## APÊNDICE

### ANEXO A: Gráficos de Análise Imediata por TG para amostras de folhas (A) e cascas (B) de mandioca

(A)









# *Certificada*

Certificamos para os devidos fins que **Alyson da Luz Pereira Rodrigues** participou como palestrante da **Mostra de Pesquisa em Ciência e Tecnologia 2018** da Faculdade Internacional São Luís | Wyden, no dia 08 de maio de 2018, com o tema "**Eficiência Energética: Proposta de utilização de biomassas com fins bioenergéticos**".

São Luís, 08 de agosto de 2018.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "B. Moraes de Carvalho", written over a horizontal line.

**Bárbara Moraes de Carvalho**

Gerente Geral

Faculdade Internacional São Luís | Wyden

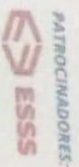


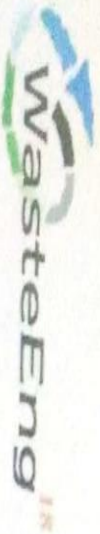
# CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho PHYSICAL-CHEMICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF CASSAVA HARVEST RESIDUES FOR APPLICATION IN COMBUSTION AND PYROLYSIS PROCESSES, dos autores ALYSON RODRIGUES, ARTHUR VINICIUS SOUSA SILVA, CARLOS BRAZ, WOLIA COSTA GOMES, GLAUBER CRUZ, foi apresentado no X Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2018 na forma PÔSTER, realizado na cidade de Salvador - BA, Brasil.

**Alex Álisson Bandeira Santos**

PRESIDENTE DO CONEM 2018





## The 7<sup>th</sup> International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation

05 - 07 - 2018

Organisers:



In collaboration  
with:



### SPEAKER CERTIFICATE

This is to certify that

Glauber CRUZ

presented the Poster :

Number 115 - The use of cassava harvest residues (manihot esculenta crantz) in thermal conversion processes for bioenergy purposes: a literature review

Co-authors:

Mr ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES  
Dr MARIA E. P. SOUZA  
Dr GLAUBER CRUZ  
Dr WOLIA C. GOMES

at the 7<sup>th</sup> International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation held from July 2-5, 2018 in Prague, Czech Republic.

Prof. Ange Nzihou

Chair of the WasteEng 2018 Conference Series  
Chair of the WasteEng Conference Series



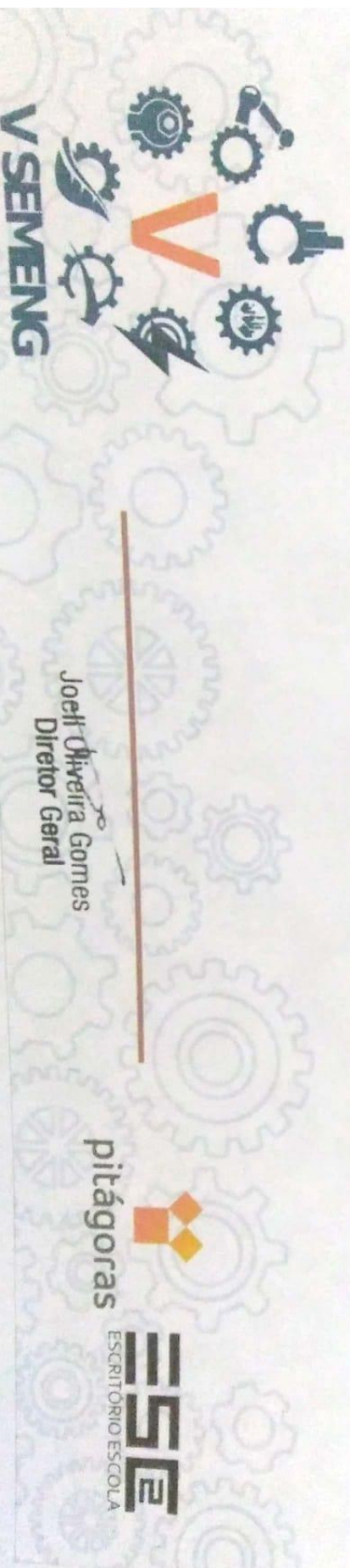
# CERTIFICADO

Certificamos que:

**Alyson da Luz Pereira Rodrigues**

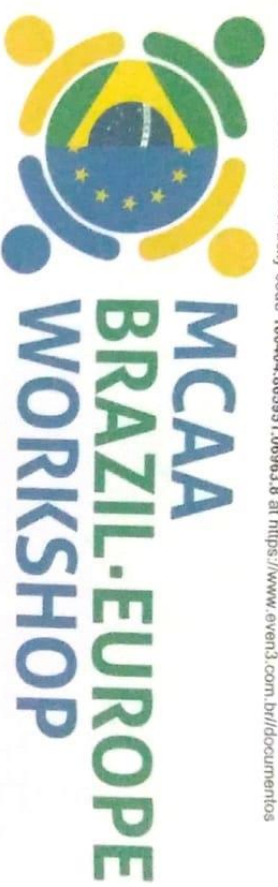
participou da *V SEMENG - Semana de Engenharia da Faculdade Pitágoras* no período de 18 a 22 de setembro de 2017, na qualidade de **Palestrante em A importância da utilização de biomassas para a produção de bioenergias no cenário energético brasileiro.**

**São Luís, 07 de outubro de 2017**





Check the authenticity code 180404.865951.08963.8 at <https://www.event3.com.br/documents>



**SEPTEMBER 27 to 29, 2017-SÃO LUÍS-MA**

## CERTIFICATE OF PRESENTATION

Herewith we certify that the work entitle **MAPPING OF THE PLANTATIONS, HARVEST AND CASSAVA RESIDUES IN MARANHÃO STATE: PROPOSAL FOR USING OF THIS BIOMASS FOR BIOENERGY PURPOSES** authored by **ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES**, Maria Eliziane Pires de Souza, Glauber Cruz and Wolia Costa Gomes, was presented as poster at 1st MCAA Brazil-Europe Workshop (*BREUW*): *Building a sustainable future based on cooperative science, technology and education*, held at Universidade Federal do Maranhão in São Luis (MA), Brazil.

ORGANIZATION

**São Luís, September 29, 2017**



**FAPEMA**





Check the authenticity code 180401.865951.6.8 at <https://www.aven3.com.br/documentos>



**SEPTEMBER 27 to 29, 2017-SÃO LUÍS-MA**

## **CERTIFICATE OF PARTICIPATION**

Herewith we certify that **ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES**, participated in the **1st MCAA Brazil-Europe Workshop (BREUW)**: *Building a sustainable future based on cooperative science, technology and education* held at Universidade Federal do Maranhão in São Luís (MA), Brazil and accounting for a total of 30 hours.

São Luís, September 29, 2017

ORGANIZATION



SUPPORT

**FAPEMA**

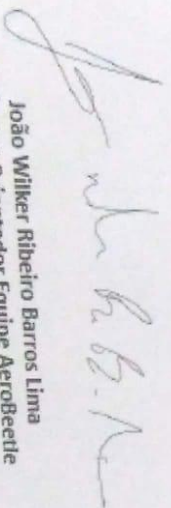


# CERTIFICADO

Certificamos que **Alyson da Luz Pereira Rodrigues** participou da **II Maratona de Minicursos e Palestras AeroBeetle** no dia 05 de maio de 2018, na qualidade de Palestrante, ministrando:

**EFICIENCIA ENERGÉTICA: UMA PROPOSTA DE UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS COM FINS BIOENERGÉTICOS .**

São Luís - 05 de Maio de 2018

  
João Wilker Ribeiro Barros Lima  
Professor Orientador Equipe AeroBeetle  
Mat: 006231001122







# Universidade do CEUMA – Uniceuma

Credenciada pela Portaria Ministerial nº 239, de 27 de março de 2012, publicado no DOU nº 62, Seção I, de 29 de março de 2012

## CERTIFICADO

Certificamos que **ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES** proferiu a palestra intitulada “**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA CADEIA PRODUTIVA DE MANDIOCA PARA FINS BIOENERGÉTICOS**”, durante o 1º SIMPÓSIO DE ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS DA UNIVERSIDADE CEUMA, realizado nos dias 12 e 13 de abril de 2018.

São Luís - MA, 13 de abril de 2018.

Valério Monteiro Neto  
Gerente de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão.

Claudina Maria dos Reis Ferreira  
Coordenadora de Extensão

# CERTIFICADO

A Faculdade Pitágoras São Luís certifica que

**ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES**

foi membro do comitê de avaliação dos trabalhos científicos da **II Mostra**

**Científica de Engenharia Mecânica da Faculdade Pitágoras** no período de 16

a 18 de maio de 2018, em São Luís, na Faculdade Pitágoras..

**São Luís, 27 de Agosto de 2018**



**Adriano Douglas da Silva**  
Diretor Geral



**pitágoras**  
FACULDADE  
Mude o curso da sua vida.



ESTADO DO MARANHÃO  
FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA E AO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO DO MARANHÃO  
**TERMO DE OUTORGA - ACEITAÇÃO DE BOLSA**

**Processo**  
**MONITORIA\_SNCT-04749/18**

**IDENTIFICAÇÃO DO OUTORGANTE**

**NOME:**

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA E AO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO DO MARANHÃO (www.fapema.br)

**LEGISLAÇÃO:**

LEI COMPLEMENTAR Nº 060 DE 31 DE JANEIRO DE 2003.

**ENDEREÇO:**

Rua Perdiges, nº 05, Qd 37,

**RESPONSÁVEL:**

Alex Oliveira de Souza

**BAIRRO / CEP:**

Jardim Renascença / 65075-340

**CARGO:**

DIRETOR-PRESIDENTE

**IDENTIFICAÇÃO DO OUTORGADO/BOLISTA**

**NOME:** ALYSON DA LUZ PEREIRA RODRIGUES

**CPF:**

059.102.683-09

**BANCO**

Brasil

**INSTITUIÇÃO:**

UNIVERSIDADE DO CEUMA

**DEPARTAMENTO:**

LACAM (LABORATORIO DE CIENCIAS AMBIENTAIS

**ENDEREÇO:**

AVENIDA BETA

**CEP:**

65072120

MARANHÃO

ALSONLUZ93@OUTLOOK.COM

**IDENTIFICAÇÃO DA BOLSA**

**MONITORIA\_SNCT-04749/18**

**VIGÊNCIA:** 16/10/2018 a 20/10/2018

**MODALIDADE:**

MONITORIA\_SNCT - MONITORIA SNCT

**TÍTULO DO PROJETO:**

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA COLHEITA DE MANDIOCA DO MUNICÍPIO DE PINHEIRO (MA) E UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE CONVERSÃO TÉRMICA COM FINS ENERGÉTICOS?

**EDITAL FAPEMA Nº 27/2018 - MONITORIA SNCT**

**ÁREA / SUBÁREA :**

Engenharías / ENERGIA RENOVÁVEL