

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**LIZIANE MARCHESE**

**PIRÓLISE DE BAGAÇO DE MALTE E RESÍDUO DE ERVA-MATE:  
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO POR MÉTODOS  
ISOCONVERSIONAIS**

**FRANCISCO BELTRÃO  
2019**

**LIZIANE MARCHESE**

**PIRÓLISE DE BAGAÇO DE MALTE E RESÍDUO DE ERVA-MATE:  
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO POR MÉTODOS  
ISOCONVERSIONAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Michele Di Domenico

**FRANCISCO BELTRÃO**  
**2019**

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

**LIZIANE MARCHESE**

### **PIRÓLISE DE BAGAÇO DE MALTE E RESÍDUO DE ERVA-MATE: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO POR MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná.

Data de aprovação: 03/07/2019

---

**Prof.<sup>a</sup> Michele Di Domenico, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR**

---

**Prof. Douglas Júnior Nicolin, Dr.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR**

---

**Prof. Wagner da Silveira, Dr.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR**

**A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me dado a oportunidade de realizar esse trabalho e força para sempre continuar em frente.

Aos meus pais, Nedio e Maria, pelo amor e zelo em todos os momentos da minha vida. Ao meu irmão Ricardo, por sempre me incentivar e aconselhar na vida pessoal e profissional. À minha cunhada Bruna pelo carinho de sempre.

Agradeço a Professora Dr<sup>a</sup> Michele Di Domenico, por ter me orientado nesse trabalho, sendo prestativa em todas as etapas e me auxiliando em tudo o que foi preciso, obrigada de coração.

Aos meus amigos, em especial Nayssara, Larissa e Ana, obrigada por todo o incentivo e apoio.

Aos meus colegas de faculdade: Amanda, Joel, Stephani, Karim e Luma. Obrigada por toda a ajuda durante esse trabalho e por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu namorado Gabriel, obrigada por toda a paciência e compreensão durante esse trabalho.

A Central de Análises da UTFPR Pato Branco, em especial Cíntia Boeira Batista Lafay e Anaclara Prasniewski, obrigada pelas excelentes análises realizadas.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR Curitiba.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC)- UNESP, em especial ao Professor Wagner da Silveira.

A todos que me ajudaram a chegar até aqui, em especial todos os meus Professores e colegas de faculdade.

## RESUMO

A biomassa é considerada uma alternativa viável para a diversificação da matriz energética e seu aproveitamento como combustível se deve à inúmeras vantagens como a baixa presença de enxofre e a neutralidade em relação à emissão de CO<sub>2</sub>. A produção de biocombustíveis pode ser realizada via pirólise da biomassa, sendo imprescindível a análise cinética da reação de forma a elucidar os mecanismos envolvidos para uma ampla faixa de condições de operação. Neste trabalho, foi realizado o estudo cinético da pirólise de dois resíduos agroindustriais, o bagaço de malte (BM) e resíduo de erva-mate (REM), por termogravimetria. Os experimentos foram feitos para quatro razões de aquecimento (10, 15, 25 e 40°C/min), até a temperatura final de 900°C. A partir dos dados termogravimétricos, foi possível calcular a energia de ativação ( $E_a$ ) para cada conversão utilizando os métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman. Os valores encontrados para a  $E_a$  estão entre 161,25-276,80 kJ mol<sup>-1</sup> para o BM e 142,36-275,21 kJ mol<sup>-1</sup> para o REM. Com relação à caracterização das biomassas, foi possível verificar, a partir da análise imediata, que os dois resíduos possuem teores de matéria volátil semelhantes, 80,5%. Já o poder calorífico superior (PCS) teórico foi maior para o BM, sendo 19,60 MJ kg<sup>-1</sup>. Da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se o tamanho das partículas (inferior à 300 μm) e sua morfologia fibrosa, sendo o BM mais homogêneo e poroso. Por fim, as cinzas das biomassas foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), sendo encontrado como óxidos majoritários o de silício para o BM e o de potássio para o REM.

Palavras-chave: Pirólise. Biomassa residual. Termogravimetria. Estudo cinético. Métodos isoconversionais.

## ABSTRACT

Biomass is considered a viable alternative for diversifying the energy matrix, and its use as fuel is due to numerous advantages as low Sulphur content and the neutrality related to the CO<sub>2</sub> emissions. The production of biofuels can be made by the pyrolysis of biomass, being essential the analysis of the reaction kinetics in order to elucidate the involved mechanisms for a large range of operating conditions. In this work, it was carried out the pyrolysis kinetic study of two agroindustrial residues, the malt bagasse (MB) and the yerba mate residue (YMR), by thermogravimetry. Tests were performed with four heating rates (10, 15, 25 and 40°C min<sup>-1</sup>), up to the final temperature of 900 °C. From the thermogravimetric data, it was possible to calculate the activation energy (E<sub>a</sub>) for each conversion using the isoconversional methods of Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Friedman. The values found for E<sub>a</sub> were between 161.25-276.80 kJ mol<sup>-1</sup> for MB and 142.36-275.21 kJ mol<sup>-1</sup> for YMR. Regarding the biomass characterization, it was possible to verify, from the proximate analysis, that both residues present similar volatile matter contents, of 80.5%. The theoretical high heating value (HHV) was higher for the MB, being 19.60 MJ kg<sup>-1</sup>. From the scanning electron microscopy (SEM) analysis, it was observed the particle size (less than 300 µm) and its fibrous morphology; being the MB more homogeneous and porous. Finally, the biomasses ashes were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), being found as major oxides the silicon for MB and potassium for YMR.

Keywords: Pyrolysis. Residual biomass. Thermogravimetry. Kinetic study. Isoconversional methods.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demanda mundial de energia para diferentes fontes	14
Figura 2 - Processos de conversão energética da biomassa	17
Figura 3 - Bases para expressar a composição de um combustível sólido	19
Figura 4 - Biomassas utilizadas para esse trabalho a) Resíduo de Erva-Mate; b) Bagaço de Malte	28
Figura 5 - Analisador Termogravimétrico TA Instruments Q600	31
Figura 6 - Fluxograma dos métodos utilizados para encontrar parâmetros cinéticos	32
Figura 7 - Fluxograma para o cálculo dos parâmetros cinéticos para FWO	34
Figura 8 - Fluxograma para o cálculo dos parâmetros cinéticos para o método KAS	34
Figura 9 - Fluxograma para o cálculo dos parâmetros cinéticos para Friedman	35
Figura 10 – MEV para a biomassa BM nas aproximações de (a) 50X, (b) 500X, (c) 500X, (d) 1000X e (e) 1000X	40
Figura 11 – MEV para a biomassa EM nas aproximações de (a) 50X, (b) 500X, (c) 500X, (d) 1000X e (e) 1000X.	41
Figura 12 - Perfil de perda de massa em função da temperatura para a pirólise de Bagaço de Malte	45
Figura 13 - Perfil de perda de massa em função da temperatura para a pirólise de Resíduo de Erva-Mate	45
Figura 14 - Perfil de derivada da massa em função do tempo e temperatura para a pirólise de Bagaço de Malte	46
Figura 15 - Perfil de derivada da massa em função do tempo e temperatura para a pirólise de Resíduo de Erva-Mate	47
Figura 16 - Perda de massa para o Bagaço de Malte para a razão de aquecimento de $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$	48
Figura 17 - Perda de massa para o Resíduo de Erva-Mate para a razão de aquecimento de $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$	49
Figura 18 - Aplicação do método FWO para dados de pirólise do Bagaço de Malte.	51
Figura 19 - Aplicação do método FWO para dados de pirólise do Resíduo de Erva-Mate	51
Figura 20 - Aplicação do método KAS para dados de pirólise do Bagaço de Malte	52

Figura 21 - Aplicação do método KAS para dados de pirólise do Resíduo de Erva-Mate	52
Figura 22 - Aplicação do método Friedman para dados de pirólise do Bagaço de Malte	53
Figura 23 - Aplicação do método Friedman para dados de pirólise do Resíduo de Erva-Mate	54
Figura 24 – Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de pirólise do BM e REM	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Revisão bibliográfica das análises térmicas e modelos cinéticos para diferentes biomassas	22
Tabela 2 - Análises realizadas no estudo de caracterização das biomassas	29
Tabela 3 - Cálculos para a análise imediata realizada em forno mufla	29
Tabela 4 - Equações usadas no cálculo do poder calorífico superior	30
Tabela 5 - Resultados da análise imediata obtida em mufla	36
Tabela 6 - Valores de poder calorífico superior em MJ kg <sup>-1</sup>	38
Tabela 7 - Composição quantitativa para os óxidos nas cinzas do BM	43
Tabela 8 - Composição quantitativa para os óxidos nas cinzas do REM	43
Tabela 9 - Picos de maior perda de massa durante a pirólise do Bagaço de Malte (Razão de aquecimento 10°C/min).	48
Tabela 10 - Picos de maior perda de massa durante a pirólise do Resíduo de Erva-Mate (Razão de aquecimento 10°C/min)	49
Tabela 11 - Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos iso-conversionais para pirólise de Bagaço de Malte	54
Tabela 12 - Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos iso-conversionais para pirólise de Resíduo de Erva-Mate	55

## LISTA DE SIGLAS

BM	Bagaço de Malte
CF	Carbono Fixo
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CZ	Cinzas
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
IEO	International Energy Outlook
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
LaMaC	Laboratório de Materiais Cerâmicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MV	Matéria Volátil
PCS	Poder Calorífico Superior
REM	Resíduo de Erva-Mate
TGA	Análise Termogravimétrica
U	Umidade
UNESP	Universidade Estadual Paulista

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2 OBJETIVOS</b>	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	14
3.1 MATRIZ ENERGÉTICA	14
3.2 BIOMASSAS COMO FONTE DE ENERGIA	15
3.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA	16
3.3.1 Preparação e Caracterização da Biomassa	18
3.3.2 Pirólise	20
3.4 Modelos Cinéticos	22
3.4.1 Métodos Integrais	24
3.4.2 Métodos Diferenciais	27
<b>4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b>	28
4.1 PREPARAÇÃO DAS BIOMASSAS	28
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	28
4.2.1 Análise Imediata	29
4.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.2.3 Poder Calorífico Superior (PCS)	30
4.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	30
4.3 PIRÓLISE	31
4.4 CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA	31
4.4.1 Procedimento de cálculo	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO	36

5.1.1 Análise Imediata	36
5.1.2 Poder Calorífico Superior	38
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5.1.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	42
5.2 PIRÓLISE	44
5.2.1 Perfis de Decomposição das Biomassas	44
5.3 Determinação dos Parâmetros Cinéticos	50
<b>6 CONCLUSÃO</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Fontes de energia renováveis cumprem, cada vez mais, um papel essencial para um cenário equilibrado e sustentável, uma vez que a tendência global da demanda de energia é crescer de forma contínua e acelerada. De acordo com “International Energy Outlook 2016” (IEO, 2016), o consumo mundial de energia irá crescer 48% até o ano de 2040. De forma a não comprometer os recursos naturais existentes, a diversificação da matriz energética continua sendo a principal forma de garantir as demandas futuras.

A biomassa é um recurso renovável promissor que pode ser termicamente convertido diretamente em calor ou em outros produtos úteis como biocombustíveis e bioquímicos limpos. Esses produtos se tornam atraentes frente ao uso de combustíveis fósseis, os quais contribuem para o aquecimento global (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2018). Os biocombustíveis têm se destacado pela fácil disponibilidade, custo baixo, baixa emissão de poluentes (como SO<sub>x</sub>) e neutralidade à emissão de CO<sub>2</sub>, uma vez que participam no crescimento da biomassa por meio das reações de fotossíntese (BRAZ, 2014; DI BLASI, 2009; YUAN et al., 2011).

Entre 2000 e 2016 a geração de energia a partir de biomassa no Brasil aumentou 8%, valor superado apenas pelo gás natural, com 20%. Dentre as biomassas em destaque estão o bagaço de cana-de-açúcar na indústria alimentícia e de bebidas, o consumo de lixívia e lenha na indústria de papel e celulose, além da lenha e do carvão vegetal como fontes complementares de energia em diferentes setores (SEEG, 2018). Na verdade, a utilização de resíduos para a geração de energia é proveitosa, não somente por sua ampla disponibilidade e distribuição ao redor do país, mas também por representar um elemento decisivo na gestão adequada e sustentável de resíduos sólidos, cuja geração cresce a cada ano. O reaproveitamento da biomassa residual por meio de processos térmicos de conversão é uma forma de valorização desse tipo de sólido (ALVES et al., 2017).

As principais rotas termoquímicas para o uso da biomassa incluem a combustão, a pirólise (ou devolatilização) e a gaseificação (DOMENICO, 2013), as quais podem gerar diferentes tipos de produtos, dependendo das características do material utilizado e dos parâmetros operacionais aplicados. Esses processos são muito versáteis em relação às matérias-primas e se encontram entre os mais viáveis para se produzir energia a partir de resíduos. Atualmente, a combustão da biomassa

já é aplicada comercialmente, contudo, a pirólise e a gaseificação estão em fase inicial de aplicação, precisando de estudos para seu desenvolvimento e aprimoramento. Ainda hoje, existe um pequeno número de plantas industriais que realizam o processo de pirólise, devido ao seu alto custo de operação. Entretanto, a usina de biomassa tem grande potencial para gerar retorno se houver um processo de melhoria acoplado, bem como subsídio governamental para melhorar o preço de venda dos biocombustíveis (JAROENKHASEMMESUK; TIPPAYAWONG, 2015).

Pesquisas sobre pirólise de biomassas estão atualmente focadas em aspectos fundamentais do processo, incluindo a cinética da reação intrínseca, transferência de calor e massa em partículas e reatores, além da distribuição dos diferentes produtos formados (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2018). A distribuição e produção destes produtos pode ser afetada por fatores como a temperatura, pressão, razão de aquecimento, atmosfera de gás, tipo de reator, tempo de residência, tempo total da reação e propriedades da biomassa (DI BLASI, 2008). Com relação ao estudo da cinética do processo, as dificuldades enfrentadas se devem à heterogeneidade das partículas e sua complexidade química e física (também modificadas durante o processo térmico), tornando difícil desenvolver apenas um modelo cinético que possa ser aplicado a todos os casos (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2016).

Técnicas que permitem avaliar rapidamente a cinética de devolatilização da biomassa são as análises térmicas de TGA/DTG (Análise Termogravimétrica e sua Derivada), DTA (Análise Térmica Diferencial) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) (SOARES, R. et al., 2018). Essas análises são utilizadas para avaliações como reatividade, formulação de mecanismos e estimação dos parâmetros cinéticos de diversas reações de biomassas (ALVES et al., 2017; PACIONI et al., 2016). O conhecimento cinético e o mecanismo adequado das reações de decomposição dos sólidos por meio do aumento de temperatura constituem um ponto importante da investigação química, possuindo grande utilidade na indústria (ZANATTA, 2012).

De acordo com o exposto, a motivação desse trabalho é o estudo da cinética da pirólise de dois resíduos agroindustriais abundantes na região sul do Brasil, com alto potencial energético: o bagaço de malte e o resíduo de erva-mate. Os experimentos de TGA/DTG foram realizados em analisador termogravimétrico, para diferentes razões de aquecimento. Os dados foram ajustados à diversos modelos cinéticos não-isotérmicos, os parâmetros cinéticos foram encontrados e os resultados avaliados frente às propriedades das biomassas em estudo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a cinética de pirólise de dois resíduos agroindustriais (bagaço de malte e resíduo de erva-mate), por meio de análise termogravimétrica, visando à aplicação em processos térmicos de conversão para geração de energia.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos desse trabalho, tem-se:

- Caracterizar as biomassas por meio da análise imediata em mufla (umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas);
- Encontrar o Poder Calorífico Superior das biomassas por meio de correlações teóricas;
- Determinar a morfologia das partículas pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar a composição das cinzas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX);
- Realizar o processo de pirólise não-isotérmica das biomassas residuais em analisador termogravimétrico (TGA/DTG);
- Verificar a influência da razão de aquecimento no processo de pirólise;
- Ajustar modelos cinéticos não-isotérmicos para os dados de pirólise e encontrar os parâmetros cinéticos;
- Avaliar os resultados encontrados frente às características das biomassas em estudo.

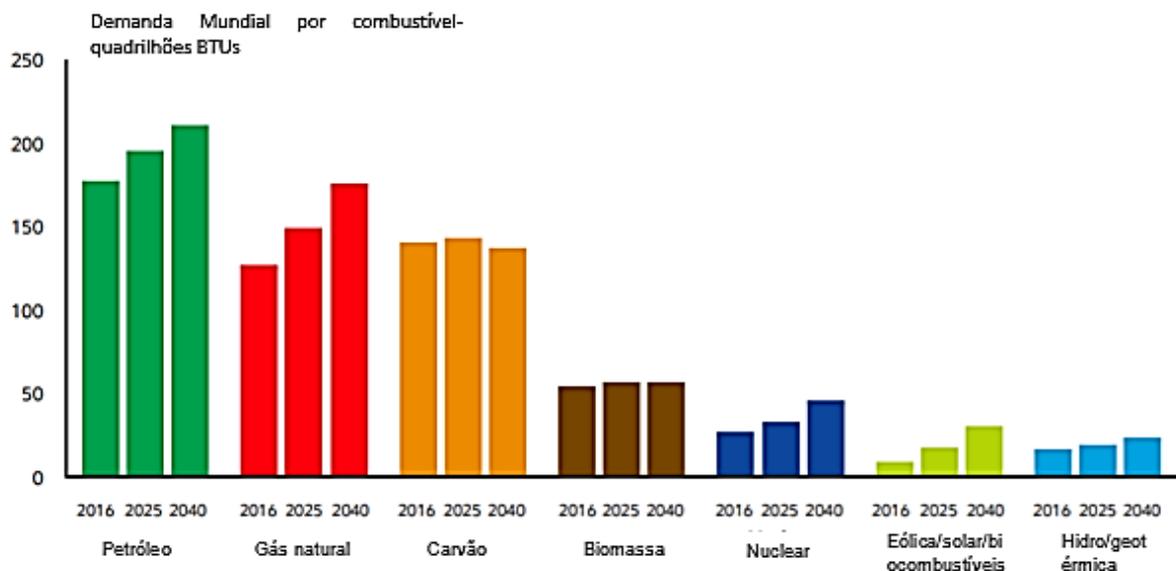
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 MATRIZ ENERGÉTICA

Atualmente, todo o sistema energético é altamente dependente de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) (BRAZ, 2014). Apesar disso, segundo o “International Energy Outlook 2016 (IEO, 2016), as fontes renováveis têm uma projeção de aumento de 2,6% ao ano em sua comercialização até 2040, a nível mundial. As energias renováveis incluem as energias hidráulica, eólica, solar e biocombustíveis como biomassa e resíduos.

Na Figura 1 é mostrado o aumento da participação das energias renováveis até 2040 (ExxonMobil, 2018), as quais irão constituir uma parcela de 22 % de toda a energia mundial ao final desse período. Além disso, a energia de biomassa tem grande participação na geração de energia das fontes renováveis, no período citado, chegando a 50 quadrilhões de BTUs gerados. Evidencia-se ainda, que a participação de combustíveis fósseis é grande, porém, a energia de biomassa vem se destacando a cada ano.

Figura 1 – Demanda mundial de energia para diferentes fontes



Fonte: Adaptado de ExxonMobil (2018).

### 3.2 BIOMASSAS COMO FONTE DE ENERGIA

O termo biomassa tem relação com toda matéria de origem vegetal, podendo ser de floresta nativa ou plantada, de cultura e resíduos agrícolas, como o bagaço de mandioca, casca de soja, casca de arroz ou de café, bagaço de cana-de-açúcar, óleos vegetais, espécies plantadas, além do lixo urbano e esterco de animais (ZANATTA, 2012). As biomassas podem ser direta ou indiretamente resultado do crescimento de plantas, pois convertem água e CO<sub>2</sub> em matéria orgânica (DEMIRBAS; ARIN, 2002). Os principais produtos químicos que compõem uma biomassa são a hemicelulose, celulose e lignina, cujas composições variam de acordo com o tipo de biomassa, podendo também, ser degradadas em diferentes razões e por meio de diferentes mecanismos (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2018). Quando comparada ao carvão, que é também um combustível sólido, a biomassa possui alta umidade e alto conteúdo volátil (NEVES et al., 2011).

Anualmente, o setor agroindustrial produz em torno de 330 milhões de toneladas de rejeitos de atividades como processamento de alimentos, fibras ou madeira, tais como cascas, restos de frutas e legumes, alimentos que não são aprovados pelas normas de controle de qualidade, polpa e fibra de extração do açúcar e amido, lamas dos tratamentos físico-químico e biológico de efluentes, entre outros (BATISTELLA et al., 2015; PACIONI, 2017; VIRMOND et al., 2011). Inúmeros problemas podem ser criados pelo acúmulo destes resíduos ou por sua disposição errônea, à exemplo, a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Ainda, o excessivo volume e o alto teor de umidade atrasam seu processo natural de degradação e favorecem a fermentação do material (VIRMOND et al., 2012). Dessa forma, torna-se necessário rever a destinação desses resíduos, devido ao desperdício e também ao sério problema ambiental (ZANATTA, 2012).

O bagaço de malte é um subproduto gerado do processo de produção das cervejarias, constituído pela parte sólida restante da filtração do mosto antes da fervura. Ele é constituído principalmente de restos de casca e polpa de malte, mas também dos grãos da matéria-prima como arroz, milho e trigo. Tem-se que a cada 100 L de cerveja produzidos, são gerados de 14 à 20 kg de resíduos de bagaço de malte, sendo este o principal subproduto do processo (CORDEIRO; EL-AOUAR; GUSMÃO, 2012; DRAGONE, 2007). Além disso, o bagaço de malte é uma biomassa

promissora para aplicação em processos de pirólise para a obtenção de produtos como bio-óleo e carvão (FRANZ et al., 2014).

O resíduo de ervateira pode ser gerado na produção de erva-mate e na seleção da matéria-prima para a produção da erva. Durante a separação da matéria-prima para o beneficiamento desses produtos, grande quantidade de resíduo agrícola é gerado e descartado no solo, próximo à 5 toneladas/hectare de ramos (PAGLIOSA, 2009). Atualmente, o Brasil apresenta uma produção anual de erva-mate de 500.000 toneladas, e, durante o processo de industrialização, quantidades significativas de subproduto são geradas. O resíduo após processamento corresponde a aproximadamente 2% da produção em massa, ou seja, aproximadamente 10.000 toneladas/ano (MOSELE, 2002).

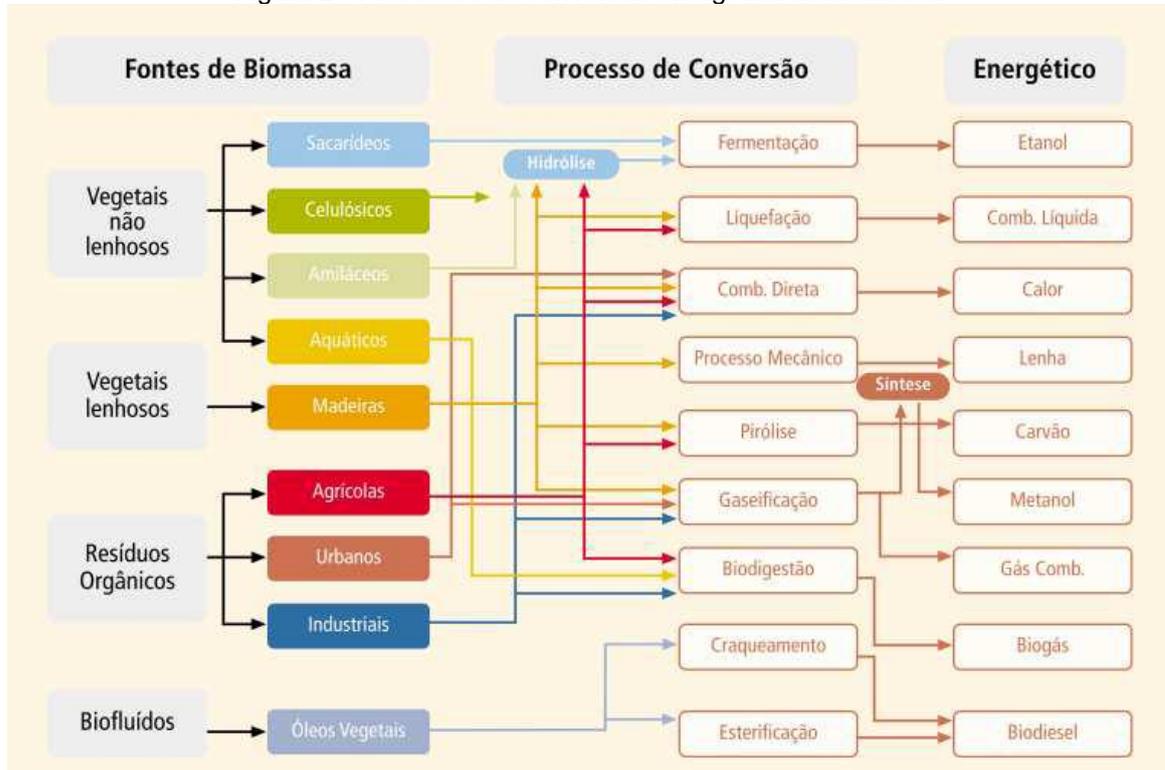
### 3.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

Com o objetivo de se aproveitar a energia presente em fontes como resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos, foram desenvolvidos diferentes processos de conversão, que são classificados, segundo a natureza dos processamentos primários aplicados à biomassa em: termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos (CARDOSO, 2012) (Figura 2). Os processos termoquímicos incluem a combustão, gaseificação e pirólise. A combustão ou queima ocorre em altas temperaturas (850°C - 1200°C) e pressão atmosférica, gerando gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A gaseificação é realizada em temperaturas desde 550°C até 1600°C, dependendo do agente gaseificante, da pressão e das outras condições de processo. Os principais gases gerados na gaseificação são o CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> (ARENA, 2012; DOMENICO et al., 2018).

A pirólise da biomassa é ocasionada pelo transporte de calor do gás circulante para o combustível, ocorrendo uma decomposição térmica e gerando diversos produtos (NEVES et al., 2011). Essa conversão ocorre em temperaturas mais baixas que as da combustão, entre 500°C e 800°C, na ausência de agente oxidante. Resultam da pirólise três tipos de produtos: gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e vapores de hidrocarbonetos), líquido pirolítico (hidrocarbonetos/bio-óleo) e *char* (resíduo sólido) (ARENA, 2012; DI BLASI, 2009). O principal produto, o bio-óleo, é uma mistura miscível de orgânicos polares e água, enquanto que o *char* é formado

por compostos orgânicos, principalmente carbono, e cinzas (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; NEVES et al., 2011).

Figura 2 - Processos de conversão energética da biomassa



Fonte: ANEEL, (2010) Apud CARDOSO (2012).

O processo de pirólise pode ser dividido em 3 subclasses, de acordo com as condições de operação: pirólise convencional (carbonização), pirólise rápida e pirólise instantânea. Na pirólise convencional é possível obter sólidos, líquidos e gases, e ocorre por meio de uma razão de aquecimento lenta. Quando se almeja uma maior parcela de produtos líquidos e/ou gasosos, indica-se a pirólise rápida, com elevadas razões de aquecimento e elevadas temperaturas (DEMIRBAS; ARIN, 2002). Uma boa compreensão dos fenômenos inerentes permitirá que a quantidade de cada um dos produtos que se deseja seja maximizada buscando a otimização do processo, ao mesmo tempo que se minimizam os custos e as preocupações ambientais (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

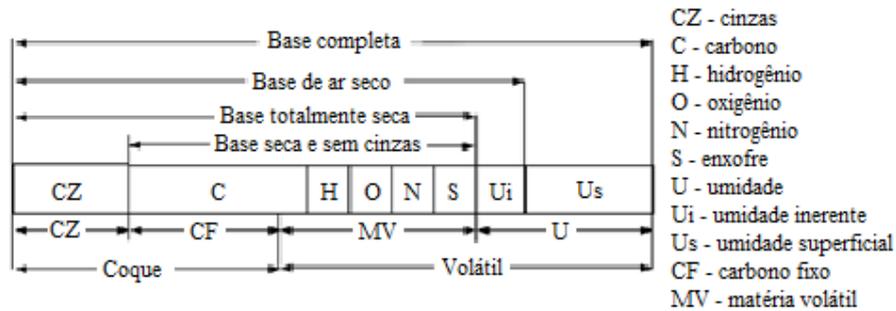
### 3.3.1 Preparação e Caracterização das Biomassas

O tamanho das partículas das biomassas destinadas aos estudos térmicos tem grande influência na razão de aquecimento do sólido, sendo um parâmetro importante no controle de razões de secagem e pirólise. Quando as partículas são menores, a razão de aquecimento acontece de forma uniforme, permitindo que a pirólise e a secagem também ocorram uniformemente em toda a partícula. Entretanto, se o tamanho de partícula é maior, a razão global de secagem diminui, assim como a razão de pirólise. Nesse caso, os processos de secagem e pirólise podem ocorrer simultaneamente, mas em diferentes partes da partícula (NEVES et al., 2011).

As propriedades químicas mais importantes para o uso da biomassa, e que identificam suas qualidades como combustíveis, incluem a análise imediata, a análise elementar e o poder calorífico (GARCÍA et al., 2012). Por meio da análise elementar é possível encontrar os teores de C, H, O, N e S. Os três primeiros elementos são os mais importantes e abundantes. As biomassas possuem concentrações de oxigênio superiores à de outros combustíveis como o carvão mineral, entretanto, sua proporção de C e H é muito menor (VASSILEV et al., 2010).

A análise imediata determina a quantidade de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF). O teor de U é importante para avaliar os custos envolvidos na secagem da biomassa. A MV inclui os gases liberados no aquecimento do sólido em atmosfera de  $N_2$  e sua composição pode incluir gases combustíveis como  $C_xH_y$ , CO ou  $H_2$  e não combustíveis como  $CO_2$ ,  $SO_2$  ou  $NO_x$ . O sólido final da decomposição térmica, após a liberação dos voláteis, é chamado de *char*. O CF é o carbono sólido da biomassa presente no *char* após a pirólise e é um parâmetro útil para avaliar o potencial combustível do sólido, as razões das reações de combustão e de gaseificação, bem como o rendimento em gases destes processos. As CZ constituem a parte inorgânica remanescente após a completa combustão do sólido (MARCHESE et al., 2018). As bases de cálculo usadas para expressar a composição elementar e imediata de uma biomassa são mostradas na Figura 3.

Figura 3 - Bases para expressar a composição de um combustível sólido



Fonte: Adaptado de Basu (2010).

Tradicionalmente, a análise imediata é feita pelo aquecimento do sólido em forno mufla, seguindo diferentes normas padrões. Outra técnica que vem sendo também utilizada é a análise termogravimétrica (TGA) a qual tem se tornado uma grande aliada na busca de uma série de parâmetros de caracterização, entre eles, os teores de U, MV, CF e CZ, seguindo a norma ASTM E 1131-08 (ASTM, 2003). A técnica envolve avaliar a variação da massa em função da temperatura e do tempo de análise, sob atmosfera controlada, utilizando uma menor massa de amostra (DOMENICO, 2013).

O Poder Calorífico Superior (PCS), por sua vez, determina a soma dos calores desprendidos pela combustão dos elementos do material. Bombas calorimétricas são equipamentos que podem ser utilizados para determinar o PCS, medindo a diferença de entalpia entre os produtos e reagentes. Contudo, este é um método que requer instrumentação peculiar podendo levar um longo tempo até a obtenção de dados confiáveis (SHENG; AZEVEDO, 2005). Além disso, outra opção para determinar o PCS, neste caso teórico, é a partir de correlações matemáticas que utilizam dados experimentais obtidos da análise elementar ou imediata (MAJUMDER et al., 2008). Neste trabalho, equações obtidas por diversos autores foram utilizadas para o referido cálculo (MARCHESE et al., 2018).

Algumas características de biomassas utilizadas como resíduos são apresentadas no trabalho de Nhucchen e Salam (2012), dentre elas o bagaço de cana-de-açúcar, palha de trigo e serragem de madeira. Para a biomassa agroindustrial de cana-de-açúcar são apresentados valores de sua análise imediata, sendo 83,66% para MV, 13,15% para CF e 3,20% para CZ, resultando em um PCS de 18,73 MJ kg<sup>-1</sup>. Já a palha de trigo e serragem de madeira são apresentadas com menores valores para MV, de 82,12% e 72,40%, respectivamente, sendo a serragem de madeira,

dentre as três, a que apresentou maior valor de PCS de 20,93 MJ kg<sup>-1</sup>, justificando o seu amplo uso em processos térmicos de conversão (SOARES et al., 2016).

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para observação de superfícies de amostras. Os equipamentos utilizados possuem alta resolução e grande profundidade no foco, resultando em imagens de aparência tridimensional com capacidade de mensurar o diâmetro de partículas. A morfologia e a identificação de elementos químicos de um sólido podem ser fornecidas com essa análise (quando acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS), portanto, vem sendo utilizada em diversas áreas (RAMOS, 2013).

Para a determinação da composição da matéria mineral em resíduos sólidos a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é utilizada. Nessa análise os elementos são excitados por uma fonte primária de radiação, emitindo comprimentos de onda para cada elemento, sendo essa a determinação qualitativa, enquanto a determinação quantitativa é dada pela intensidade do teor da emissão (BORK, 2011). O método é capaz de determinar alguns macroelementos, como Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na, sendo que cada resíduo pode ter variação na composição.

### 3.3.2 Pirólise

Os aparatos termogravimétricos permitem mostrar as mudanças na razão da reação conforme ela ocorre, podendo-se avaliar de forma clara os fatores que afetam as propriedades dos sólidos, além de estimar variáveis cinéticas (DOMENICO et al., 2018b). Logo, a pirólise de biomassa é normalmente estudada por meio da análise termogravimétrica (TGA). Este equipamento mensura a mudança de peso de uma amostra sob condições isotérmicas ou não-isotérmicas. Em condições isotérmicas, a decomposição é estudada pela perda de massa em função do tempo e em condições não-isotérmicas é estudada pela perda de massa em função da temperatura (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2016). Estas medidas são utilizadas para avaliar a reatividade, formular mecanismos plausíveis e estimar os parâmetros cinéticos das reações em atmosfera inerte e oxidante.

Na curva que representa a perda de massa (“*Thermogravimetry*” ou Termogravimetria, TG) a variação de massa da biomassa é determinada em função de temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma análise controlada de temperatura. Já na razão de perda de massa (“*Derivative*

*Thermogravimetry*” ou Termogravimetria Derivada, DTG), as variações são feitas a partir de curvas TG e significam a primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ), a qual pode ser registrada em relação à temperatura ou tempo (BATISTELLA, 2015). A DTG é uma ferramenta valiosa para o esclarecimento das curvas TG, visto que variações de massa em sequência e muito próximas não são claramente distinguíveis (ZANATTA, 2012).

Em experimentos termogravimétricos, devem ser definidas razões de aquecimento para a análise, normalmente limitada ao valor máximo de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Altas razões de aquecimento podem implicar em graves gradientes térmicos, ou seja, as diferenças entre a temperatura real do forno e da amostra medidos pelo controlador de temperatura sofrem limitações na transferência de calor (ZANATTA, 2012). Dessa forma, os estudos cinéticos são feitos com maior frequência em menores razões de aquecimento (até  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e temperaturas finais abaixo de  $1000^{\circ}\text{C}$ , conforme apresentado por diversos autores referenciados na Tabela 1. Grande parte dos trabalhos estudados utilizam quatro razões de aquecimento (cinética não-isotérmica), para melhor elucidar o processo de reação, e massa inicial acima de 5 mg.

Tabela 1 - Revisão bibliográfica das análises térmicas e modelos cinéticos para diferentes biomassas

Biomassa	$m_0$ (mg)	Razão de aq. ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	Fluxo de $\text{N}_2$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	T de pirólise ( $^{\circ}\text{C}$ )	Modelo cinético	Referência
Palha de cana-de-açúcar	5	5, 10 e 20	50	873	Flynn–Ozawa–Wall	SOARES, R. et al., 2018
Biomassa de sacarose	15-20	5, 10, 15 e 25	100	600	Coats–Redfern; Avrami–Erofeev	WANG et al., 2014
Acácia negra	5,3	5, 10, 15, 20, 30 e 50	50	900	Flynn–Ozawa–Wall; Kissinger	RIEGEL et al., 2008
Palha de milho	10	20	50	950	Coats–Redfern	ALVES et al., 2017
Biomassas lignocelulósicas	3,2-3,45	10	80	500	-	CHEN et al., 2014
Biomassas lignocelulósicas	-	10, 15 e 20	40	900	Flynn–Ozawa–Wall; Kissinger	DASH; DASU; MOHANTY, 2013
<i>Douglas fir e hybrid poplar</i>	5-10	2,5, 10 e 20	20	600	Freidman e ASTM	DAS; SARMAH, 2015
Amostras de estrume de leite e estrume suíno	8	5, 10, 15, 20 e 40	200	1000	Friedman, Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose e Coats–Redfern	FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2016
Bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana	-	5, 10, 15 e 20	30	950	Integral da Equação de Arrhenius	ZANATTA, 2012
Resíduo de Pinus e Garapeira	15	5, 10, 20 e 40	50	600	Flynn–Ozawa–Wall	BIANCHI et al., 2010

Fonte: Autoria própria, 2018

### 3.4 MODELOS CINÉTICOS

O estudo cinético da pirólise tem como objetivo explicar como a decomposição do material ocorre por meio de uma característica cinética constante, fornecida por modelos cinéticos, além de possibilitar entender o curso da reação, determinar a dependência da razão de aquecimento no processo e calcular seus diferentes parâmetros (GUERRERO et al., 2014). Como parâmetros cinéticos, tem-se a energia de ativação ( $E_a$ ), que é a energia mínima necessária para excitar os reagentes para um estado ativo, e o fator pré-exponencial ou fator de frequência ( $A$ ), que é o número de colisões por unidade de tempo, ocorrendo com uma orientação adequada para que aconteça a reação (DHYANI; BHASKAR, 2018).

A determinação dos parâmetros cinéticos é fundamental para fornecer as informações necessárias ao correto projeto, dimensionamento e operação dos

reatores de pirólise. Ainda, estudos prévios de parâmetros cinéticos podem contribuir como valores iniciais dos parâmetros cinéticos-chave, reduzindo custos de novos procedimentos e estudos de outras biomassas (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2018). Os parâmetros cinéticos são fundamentais para a otimização e o escalonamento do processo.

A cinética de reação térmica pode ser estudada sob condições isotérmicas ou não-isotérmicas. Em estudos isotérmicos as amostras devem ser submetidas a pelo menos quatro temperaturas constantes, sendo que no experimento não-isotérmico o aquecimento deve possuir uma ou mais razões de aquecimento constantes (NETO, 2010). Na termogravimetria não-isotérmica, os dados de perda de massa são função da temperatura e do gradiente empregado no experimento. Neste caso, para uma reação heterogênea gás-sólido, o grau de conversão ( $\alpha$ ) pode ser dado pela Equação 1:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (1)$$

onde  $m_0$ ,  $m_\infty$  e  $m$  são, respectivamente, as massas inicial, final e instantânea do sólido (ALVES et al., 2017; BIANCHI et al., 2010; DASH; DASU; MOHANTY, 2013; SOARES, R. et al., 2018). A equação geral que descreve a razão de conversão ( $da/dt$ ) em uma reação cinética em estado sólido é representada pela Equação 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

onde  $f(\alpha)$  é uma função que descreve a dependência da conversão da reação (modelo de reação) e  $k(T)$  é a constante da razão ou da velocidade de reação, a qual depende da temperatura segundo a relação fornecida por Arrhenius (Equação 3) :

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

Substituindo a Equação 3 na Equação 2, tem-se a Equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

onde  $E_a$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é a energia de ativação global,  $A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é o fator pré-exponencial e  $R$  ( $8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol K})^{-1}$ ) é a constante universal dos gases (DASH; DASU; MOHANTY, 2013) .

Diferentes métodos podem ser utilizados para o cálculo de parâmetros cinéticos, podendo ser diferenciais, aproximados ou integrais (SILVA, 2008; COATS; REDFERN, 1964; ZANATTA, 2012). Entre os métodos integrais e diferenciais, destacam-se os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA,T.;SUNOSE, 1971 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018), Friedman (FRIEDMAN, 1964) e Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965), utilizados nesse trabalho.

### 3.4.1 Métodos Integrais

Entre os modelos cinéticos isoconversionais estão os métodos integrais, como o de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e o de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (DHYANI; BHASKAR, 2018; FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2016).

Uma vez que a temperatura da amostra pode ser controlada pela razão de aquecimento constante ( $\phi = dT/dt$ ), o grau de conversão da reação para esses modelos pode ser analisado como uma função da temperatura. Nesse caso, existe uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento em relação à razão de aquecimento ( $\phi$ ) utilizada no experimento. Assim, a equação geral que descreve a razão da reação em um experimento não-isotérmico é expressa pela Equação 5:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

Escrevendo a Equação 5 na sua forma integral, tem-se a Equação 6:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (6)$$

A integral tem a solução representada pela Equação 7, sendo  $x = -\frac{E_a}{RT}$ :

$$\int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \left(\frac{E_a}{R}\right) \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (7)$$

Relacionando a Equação 7 com a Equação 6, tem-se a Equação 8:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\phi R} p(x) \quad (8)$$

E, aplicando logaritmo para a linearização da Equação 8, tem-se a Equação 9:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad (9)$$

Na Equação 8, o termo  $\log \frac{AE_a}{\phi R}$  é independente da temperatura (BIANCHI et al., 2010). Uma vez que a integral de Arrhenius não possui solução analítica, algumas aproximações numéricas podem ser utilizadas.

#### 3.4.1.1 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método de Flynn-Wall-Ozawa é o método isoconversional mais amplamente utilizado (DHYANI; BHASKAR, 2018). Para esse método, é utilizada a aproximação numérica para a integral de Arrhenius como a proposta por Doyle (DOYLE, 1962), na Equação 10:

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (10)$$

Sendo na Equação 10  $x = \frac{E_a}{RT}$  com intervalo de  $\log p(x)$  entre  $20 < x < 60$ .

Combinando a Equação 10 com a Equação 9, tem-se a Equação 11, a qual é a equação utilizada para o modelo de FWO:

$$\log \phi = \log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (11)$$

Para esse modelo não é necessário o conhecimento do mecanismo de reação ( $g(\alpha)$ ) para o cálculo da energia de ativação (BIANCHI et al., 2010). O termo  $\log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315$  da Equação 11 é considerado uma constante, que contém informações sobre  $g(\alpha)$  e pode ser determinado pelo coeficiente linear da relação  $\log(\phi) - vs - \frac{1}{T}$ . Aplicando a mesma relação, pode-se encontrar a energia de ativação para cada biomassa em cada razão de aquecimento, por meio do coeficiente angular da reta encontrada.

#### 3.4.1.2 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Para o método de KAS, a proposta de solução numérica foi dada por Murray e White (MURRAY, J. WHITE, 1955 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018) para o cálculo da integral, conforme descrito na Equação 12, sendo  $x = \frac{E_a}{RT}$ :

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (12)$$

Linearizando a Equação 12, tem-se a Equação 13:

$$\ln g(\alpha) - \ln p(x) = \ln \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \ln \phi \quad (13)$$

Agora, substituindo a Equação 12 na Equação 13, obtém-se a Equação 14:

$$\ln g(\alpha) - \left( \frac{E_a}{RT} + \ln \left( \frac{E_a^2}{R^2 T^2} \right) \right) = \ln \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \ln \phi \quad (14)$$

Rearranjando a Equação 14, obtém-se a relação final para o modelo KAS, dada pela Equação 15 (CHEE et al., 2016; DHYANI; BHASKAR, 2018):

$$\ln \left( \frac{\phi}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

O termo  $\ln \left( \frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right)$  é considerado uma constante que contém informações sobre  $g(\alpha)$ . Para encontrar a energia de ativação pode-se relacionar  $\ln \left( \frac{\phi}{T^2} \right) - vs - \frac{1}{T}$  e, a partir do coeficiente linear dessa relação, obter o valor de  $E_a$ .

### 3.4.2 Métodos Diferenciais

#### 3.4.2.1 Friedman

O método de Friedman é o mais simples de todos os métodos isoconversionais e um dos mais utilizados também, apresentando a vantagem de estar livre de qualquer suposição de integral de temperatura (DHYANI; BHASKAR, 2018; FRIEDMAN, 1964). Para chegar até a equação do modelo de Friedman, é necessário linearizar a Equação 4, apresentada anteriormente, tendo como resultado a Equação 16:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln (f(\alpha)A) - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Para encontrar os valores de energia de ativação, é necessário construir o gráfico de  $\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) - vs - \frac{1}{T}$  e relacionar com o coeficiente angular da reta.

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

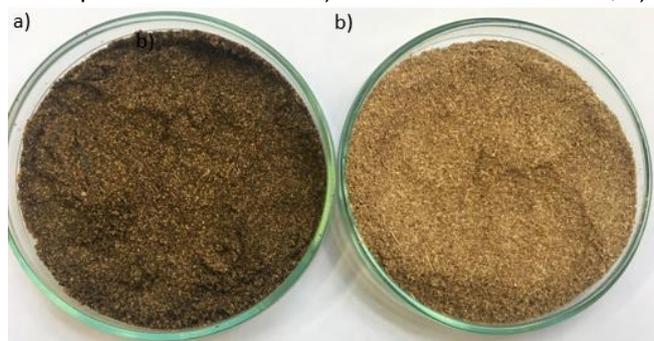
### 4.1 PREPARAÇÃO DAS BIOMASSAS

A biomassa residual de Bagaço de Malte (BM) foi adquirida da empresa cervejeira Schaf Bier localizada na cidade de Francisco Beltrão (PR). Como recebida, a biomassa foi seca em estufa à 105°C por 24 h devido ao alto teor de umidade (o que poderia facilitar sua degradação). Após seca, a amostra foi moída em moinho analítico da marca *Quimis*, peneirada em peneira padronizada da série *Tyler* para diâmetro de partícula inferior à 300 µm e armazenada em atmosfera inerte até uso.

O Resíduo de Erva-mate foi disponibilizado pela Ervateira Capimar, empresa situada na cidade de União da Vitória (PR). Esse resíduo é remanescente do processo de produção da erva-mate e é proveniente, majoritariamente, do caule e semente da folha usada no processo produtivo. Como recebida, esta biomassa foi refrigerada com o intuito de manter sua integridade. Na sequência, também foi seca em estufa, moída, peneirada e armazenada, de forma idêntica ao bagaço de malte.

Na Figura 4 são mostradas as imagens das duas biomassas utilizadas nesse trabalho, após a etapa de preparação.

Figura 4 - Biomassas utilizadas para esse trabalho a) Resíduo de Erva-Mate; b) Bagaço de Malte



Fonte: Autoria própria (2019).

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

Com o objetivo de aproveitar a biomassa de forma eficaz, é importante o conhecimento de suas características (físico-químicas e estruturais), sobretudo quando se tem por finalidade sua aplicação em processos térmicos de conversão para geração de energia (KAZAGIC; SMAJEVIC, 2007). Com isso, neste trabalho, as

biomassas foram caracterizadas por meio das técnicas de análise apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Análises realizadas no estudo de caracterização das biomassas

Análise	Determinação/Objetivo
<b>Análise imediata</b>	Umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas
<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	Tamanho e morfologia das partículas
<b>Poder Calorífico Superior</b>	Calor despreendido na combustão completa
<b>Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)</b>	Determinação quantitativa e qualitativa de elementos nas cinzas (Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na)

Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.2.1 Análise Imediata

A análise imediata foi realizada em forno mufla da marca Zezimaq (Brasil) no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR, Campus Francisco Beltrão. Para tanto, foram seguidas as metodologias europeias CEN/TS 14778-1, CEN/TS 14780, CEN/TS 14774, CEN/TS 15148 e CEN/TS 14775 (CENT/TS, 2005). A partir dos resultados da análise imediata, é possível estimar teoricamente o valor do Poder Calorífico Superior (PCS) da biomassa estudada, por meio de diferentes correlações (MARCHESE et al., 2018).

A massa inicialmente utilizada para estas análises foi de 1,0 g de biomassa, colocada em cadinhos de porcelana para suportar a brusca variação de temperatura. A partir dos valores de massa mensurados ao final de cada teste, foi possível determinar os teores de umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) para cada amostra estudada. Os cálculos realizados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Cálculos para a análise imediata realizada em forno mufla

Análise	Equação
<b>U (%)</b>	$U = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100$ (17)
<b>MV (% b.s.)</b>	$MV = \left( \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \cdot 100\%$ (18)
<b>CF (% b.s.)</b>	$CF = (100 - MV - CZ)$ (19)
<b>CZ (% b.s.)</b>	$CZ = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100$ (20)

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: b.s. – porcentagem em base seca;  $m_1$  – massa do cadinho vazio;  $m_2$  – massa da amostra inicial;  $m_3$  – massa total final (amostra + cadinho).

#### 4.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura EVO MA 15, no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM, da UTFPR Campus Curitiba. As análises de MEV permitem visualizar as diferenças morfológicas entre as biomassas, além de mostrar o tamanho das partículas e a distribuição de seus poros (BRAZ, 2014; GARCÍA et al., 2012). Para esta análise, foi utilizada uma fita de carbono dupla face a qual foi colada em cima da superfície metálica de um porta-amostra de alumínio (*stub* de 12mm), sendo a amostra sobreposta à fita. Recobriu-se as biomassas com ouro, para melhorar a condutividade. As amostras foram analisadas com energia de 20 keV.

#### 4.2.3 Poder Calorífico Superior (PCS)

Estimativas teóricas do PCS das biomassas foram feitas com base nos resultados da análise imediata determinada experimentalmente em mufla. As equações utilizadas nos cálculos estão expostas na Tabela 4. As equações de Nhucchen & Salam e de Cordero *et al.* foram obtidas por meio de regressões lineares (CORDERO et al., 2001; NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012). Todos os cálculos foram feitos utilizando as porcentagens de MV, CF e CZ em base seca.

Tabela 4 - Equações usadas no cálculo do poder calorífico superior

Referência	Equação	
Nhuchhen & Salam, 2012	$PCS (MJ kg^{-1}) = 19,2880 - 0,2135 \left( \frac{MV}{CF} \right) + 0,0234 \left( \frac{CF}{CZ} \right) - 1,9584 \left( \frac{CZ}{MV} \right)$	(21)
Parikh; Channiwala & Ghosal, 2005	$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,3536 (CF) + 0,1559 (MV) - 0,0078 (CZ)$	(22)
Cordero <i>et al.</i> , 2001	$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,3543 (CF) + 0,1708 (MV)$	(23)
Sheng & Azevedo, 2005	$PCS (MJ kg^{-1}) = 19,914 - 0,2324 (CZ)$	(24)

Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de FRX das biomassas foi feita no equipamento Shimadzu, modelo EDX-7000, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), na Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus Presidente Prudente (SP). Foram analisadas as cinzas das biomassas após a análise imediata em mufla. A análise de FRX é uma

técnica qualitativa e quantitativa, utilizada para determinar os principais constituintes inorgânicos das cinzas, como alguns macroatômicos (Si, Fe, K, Na, etc.) e metais pesados (Cu, Zn, Co, Pb, etc.).

### 4.3 PIRÓLISE

A degradação térmica das biomassas foi estudada em experimentos no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 da marca TA Instruments (Figura 5), na Central de Análises da UTFPR- Campus Pato Branco. O equipamento é composto de três partes: unidade principal (contendo o forno e a balança térmica), unidade de controle de fluxo e sistema de monitoramento da variação da massa e temperatura da amostra.

As razões de aquecimento foram variadas de 10, 15 e 25 e 40°C min<sup>-1</sup>, em acordo com diversos autores (Tabela 1). Gás nitrogênio foi utilizado como gás de arraste, em um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e a massa inicial foi de 10 mg de biomassa previamente seca. A análise chegou à temperatura final de pirólise em 900°C (WANG et al., 2014). Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica. Inicialmente foi realizada uma etapa de purga por 60 min em atmosfera inerte para limpeza do forno. Todos os testes foram feitos em duplicata.

Figura 5 - Analisador Termogravimétrico TA Instruments Q600



Fonte: Central de Análises - UTFPR Pato Branco (2019).

### 4.4 CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA

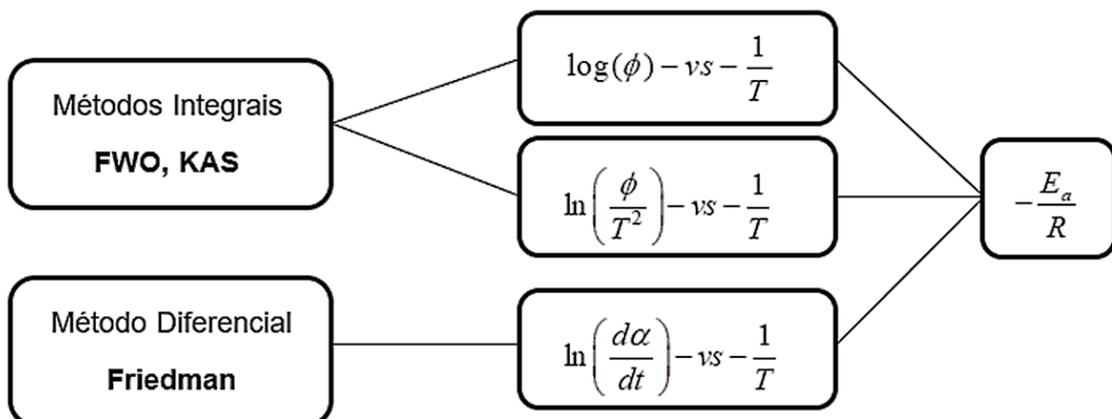
De modo geral, o desenvolvimento da cinética não isotérmica é feito em duas etapas. Primeiramente, são realizados os testes em diferentes razões de

aquecimento, em condições controladas. Na sequência, os dados experimentais coletados são tratados matematicamente, para a determinação dos diferentes parâmetros como a conversão gravimétrica e a energia de ativação ( $E_a$ ). O comportamento térmico de cada biomassa é distinto, logo, os parâmetros calculados também têm valores diferentes. Neste trabalho, fez-se uso de alguns métodos para encontrar os parâmetros cinéticos, como os métodos integrais e diferenciais supracitados. Para a solução da modelagem matemática dos dados cinéticos, assim como para a plotagem de seus resultados, foram utilizados os *softwares* Microsoft Excel e TA *Universal Analysis*.

#### 4.4.1 Procedimento de cálculo

Todos os métodos isoconversionais se baseiam no princípio que, a um valor constante de conversão, a razão de reação é uma função apenas da temperatura (DHYANI; BHASKAR, 2018). Os métodos integrais utilizados neste trabalho foram o de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e o de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), enquanto que o método diferencial utilizado foi o de Friedman. Na Figura 6 é apresentado um fluxograma detalhado do procedimento adotado no tratamento dos dados experimentais, com o objetivo de encontrar a energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de pirólise das biomassas. As expressões contidas no fluxograma serão explicitadas posteriormente para cada método.

Figura 6 - Fluxograma dos métodos utilizados para encontrar parâmetros cinéticos



Fonte: Adaptado de Navarro (2015).

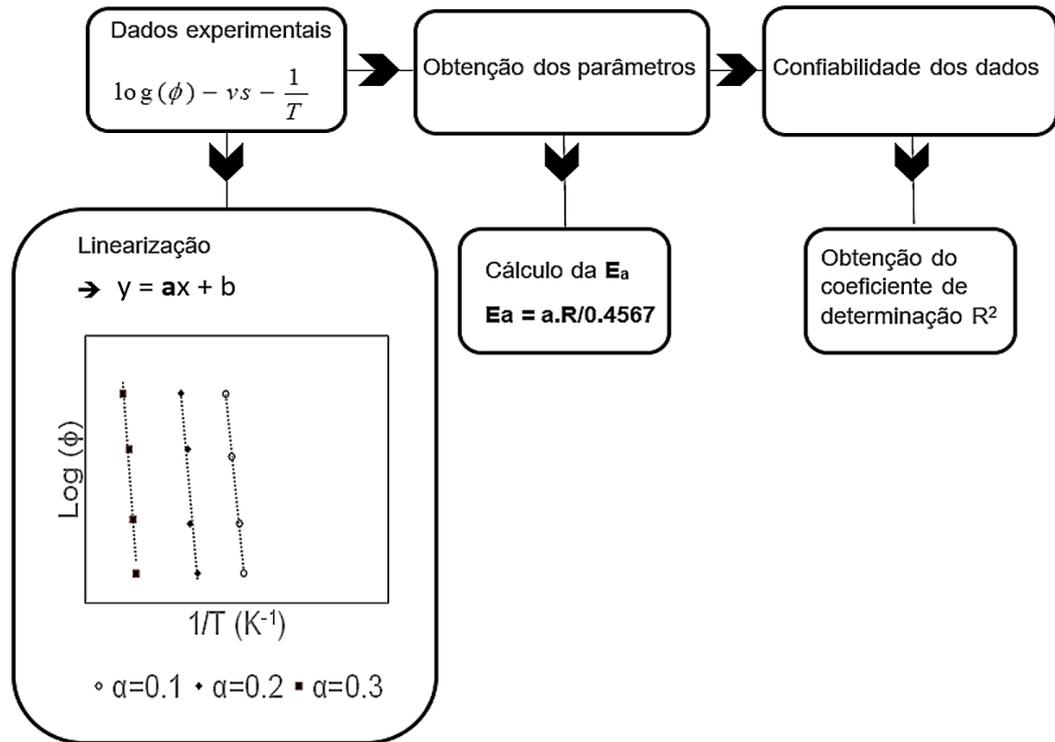
Para a aplicação dos três modelos, primeiramente, foi necessário realizar um filtro dos dados experimentais das análises termogravimétricas (para todas as razões de aquecimento). Os dados foram importados do *software* do TGA (TA *Universal Analysis*) e tratados numa planilha automática Macro criada no Microsoft Excel. Os dados obtidos para cada análise de pirólise mostravam variação de temperatura e massa em um intervalo de 0,6 segundos, gerando uma grande quantidade de dados para cada razão de aquecimento estudada (mais de 10.000 mil dados para  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , por exemplo).

Para a metodologia proposta por FWO, foi seguido o fluxograma mostrado na Figura 7. Primeiramente, foi necessário efetuar os cálculos para as variáveis como  $\phi = \frac{dT}{dt}$  e  $\frac{1}{T}$ . O gráfico de  $\log(\phi) - vs - \frac{1}{T}$  foi então construído para todas as conversões. Por fim, o coeficiente angular das retas foi utilizado para o cálculo da  $E_a$  em cada conversão por meio da relação  $E_a = 0,4567 \frac{a}{R}$ .

Para a metodologia proposta por KAS, foram feitos os cálculos apresentados no fluxograma da Figura 8. Primeiramente, foram calculados os valores de  $\frac{\phi}{T^2} = \frac{dT}{dt} \frac{1}{T^2}$  e  $\frac{1}{T}$ . Após esse passo, foi construído o gráfico de  $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) - vs - \frac{1}{T}$  e, com os coeficientes angulares das retas de tendência linear, foram encontradas as  $E_a$  para cada conversão por meio da relação  $E_a = aR$ .

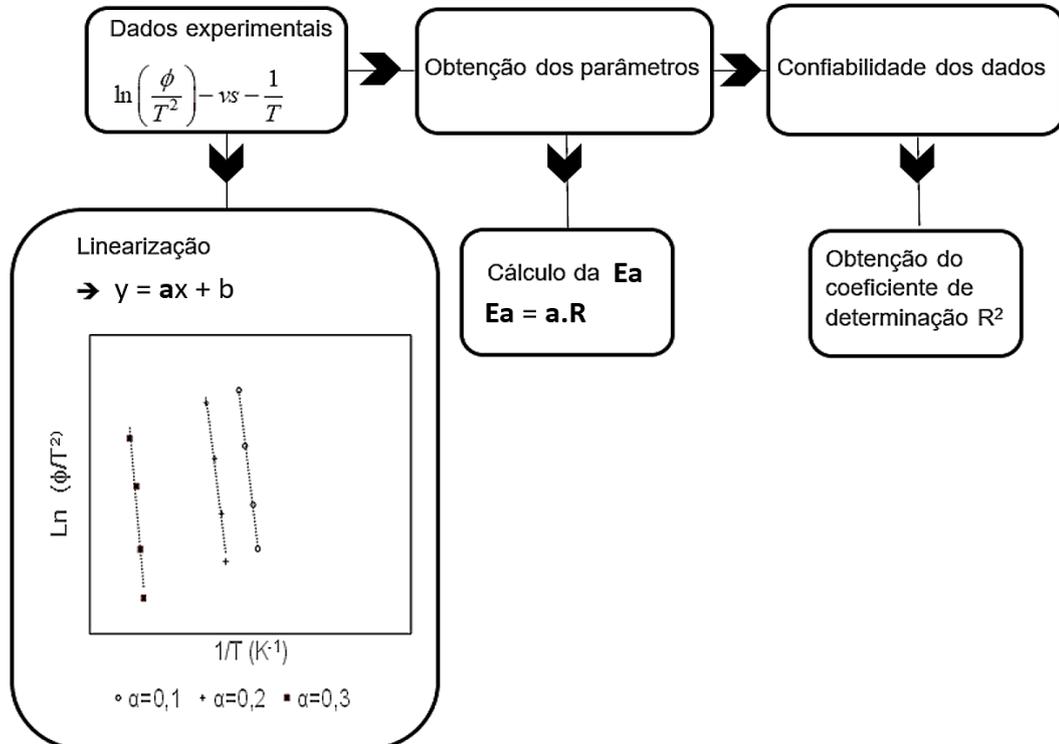
Por fim, na Figura 9 é mostrado o fluxograma utilizado para o cálculo pelo método diferencial de Friedman. Para esse método, primeiramente, foram feitos os cálculos de  $\frac{d\alpha}{dt}$  e  $\frac{1}{T}$ , sendo  $d\alpha$  calculado a partir da variação de massa. Na sequência, foi construído o gráfico de  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - vs - \frac{1}{T}$ . Por meio deste gráfico, utilizando o coeficiente angular das retas de tendência, foi possível determinar a  $E_a$  para cada conversão estudada pela relação  $E_a = aR$ .

Figura 7 - Fluxograma para o cálculo dos parâmetros cinéticos para FWO



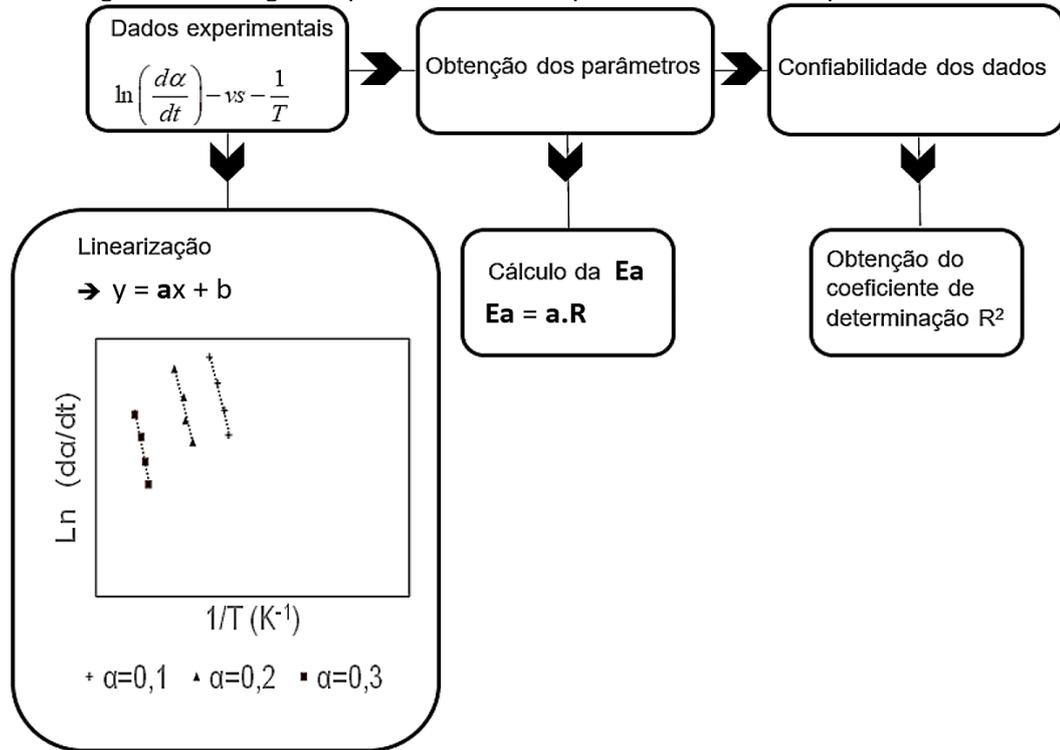
Fonte: Adaptado de Navarro (2015).

Figura 8 - Fluxograma para o cálculo dos parâmetros cinéticos para KAS



Fonte: Adaptado de Navarro (2015).

Figura 9 - Fluxograma para o cálculo dos parâmetros cinéticos para Friedman



Fonte: Adaptado de Navarro (2015).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO

#### 5.1.1 Análise Imediata

Os resultados da análise imediata realizada em mufla estão dispostos na Tabela 5. Os dados apresentados foram calculados em base seca (exceto pela umidade) devido à grande capacidade higroscópica das biomassas.

Tabela 5 - Resultados da análise imediata obtida em mufla

Biomassa	UM (%)	MV (%b.s.)	CF (%b.s.)	CZ (%b.s.)
REM	62,6	80,5	13,5	6,0
BM	2,40	80,5	16,5	3,0

Legenda: b.s - porcentagem em base seca.

Fonte: Autoria própria, 2019.

O teor de Umidade (U) de uma biomassa revela o seu custo-benefício, já que quanto maior for este teor, menor será o poder calorífico disponível no sólido. Para as biomassas estudadas o BM possuiu baixo percentual de U em relação ao REM, fato este explicado pelo seu modo de preparação. Conforme recebido, o BM foi seco e armazenado, evitando assim alterações em sua estrutura, enquanto o REM foi refrigerado sem pré-secagem. Na verdade, de acordo com Pacioni (2013), as biomassas apresentam um teor de U bem elevado, podendo chegar até 90% em espécies *in natura*. Este fato corrobora os resultados encontrados.

Após a secagem, procedeu-se à etapa de devolatilização ou pirólise. Durante a devolatilização, ocorre o desprendimento da Matéria Volátil (MV) da biomassa na forma de um gás que pode ser comburente ou não. As biomassas contêm elevados teores de MV, sendo biocombustíveis de fácil ignição mesmo em baixas temperaturas, quando comparadas aos combustíveis fósseis (GARCÍA et al., 2012). De acordo com a Tabela 5, o desprendimento da MV constitui o estágio de maior perda de massa para os dois resíduos. Além disso, pode-se observar que as biomassas possuem valores de MV iguais, mostrando um comportamento similar na etapa de devolatilização.

Após a liberação da matéria volátil, procedeu-se à queima do carbono fixo (CF) presente nos sólidos. De acordo com a Tabela 5, a biomassa de BM é a que possui o maior teor de CF, de 16,5%. A fração mássica de CF representa o carbono sólido da

biomassa resultante no *char*, o qual é decorrente da fixação fotossintética de CO<sub>2</sub>. Durante a determinação da MV, uma parte do carbono orgânico é transformado em material carbonáceo, chamado de carbono pirolítico. Como o CF depende da quantidade de material volátil, ele não é determinado diretamente. A MV também varia com a razão de aquecimento. Portanto, o CF não é uma quantidade fixada, mas o seu valor, medido em condições padrões, fornece um parâmetro útil de avaliação do combustível (PACIONI, 2013). Por fim, o alto teor de espécies voláteis, pode contribuir com a estrutura porosa do *biochar* formado durante a pirólise, aumentando sua reatividade em processos subsequentes (PACIONI, et al. 2016).

As CZ constituem a fração inorgânica do sólido (minerais). O teor de CZ pode variar de 1-40%, para o caso da madeira e resíduos agrícolas, respectivamente. Em temperaturas elevadas, como àquelas utilizadas no processo de combustão, as CZ podem fundir produzindo depósitos de escória nos fornos (GARCÍA *et al.*, 2012). As biomassas estudadas apresentaram baixos teores de CZ quando comparadas a outros combustíveis sólidos, como por exemplo, o carvão mineral (DOMENICO, 2018). A pequena fração de cinzas na estrutura da biomassa é uma vantagem que pode minimizar seu impacto no efetivo funcionamento do equipamento. Neste trabalho, o maior teor de matéria inorgânica foi encontrado para o REM, de 6,0%. A composição química das biomassas é muito variável, principalmente em relação às CZ, devido às grandes variações de U e diferentes tipos genéticos de matéria inorgânica presentes nas biomassas (VASSILEV *et al.*, 2010).

Parikh *et al.* (2005) e Nhucchen;Salam (2012) avaliaram a análise imediata do bagaço de malte, e encontraram teores de MV na faixa de 70,9% até 86,3 %, CF na faixa de 7,0% até 11,90% e CZ entre 1,8% até 22,1%. Logo, os dados encontrados neste trabalho se assemelham aos apresentados na literatura para esta biomassa. A variação nos teores pode ocorrer pela origem do bagaço de malte, já que este é um resíduo gerado na indústria cervejeira.

Com relação ao uso do REM para fins combustíveis, não há muita literatura relacionada ao assunto. Araújo e Guiotoku (2010) caracterizaram um resíduo do beneficiamento da erva-mate (na forma de palitos), por meio de análises físico-químicas, com o intuito de avaliar seu potencial energético. Os teores encontrados foram 4,85% de U, 2,70% de CZ, 82,74% de MV e 14,56% de CF. A partir destes dados, nota-se também a semelhança aos resultados encontrados neste trabalho (Tabela 5).

### 5.1.2 Poder Calorífico Superior

Os valores teóricos encontrados para o PCS (dados em base seca) das biomassas residuais estão dispostos na Tabela 6. De acordo com esses resultados, a biomassa BM possui um poder calorífico superior em comparação ao REM, de até 19,60 MJ kg<sup>-1</sup>. Este fato tem relação com o maior teor de carbono fixo, previamente encontrado por meio da análise imediata.

Tabela 6 - Valores de poder calorífico superior em MJ kg<sup>-1</sup>

Equações				
Biomassa	Nhuchhen & Salam, 2012	Parikh; Channiwala & Ghosal, 2005	Cordero <i>et al.</i> , 2001	Sheng & Azevedo, 2005
REM	17,92	17,28	18,53	18,52
BM	18,30	18,36	19,60	19,22

Fonte: Autoria própria, 2019.

Comparando os modelos teóricos aplicados para encontrar os valores de PCS, verifica-se uma boa concordância entre os resultados para cada amostra. De fato, estes modelos têm sido utilizados por diversos autores (DEMIRBAS *et al.*, 1997; NHUCHHEN & SALAM, 2012; PARIKH; CHANNIWALA & GHOSAL, 2005; CORDERO *et al.*, 2001; JIMÉNEZ & GONZÁLEZ, 1991; SHENG & AZEVEDO, 2005) os quais descrevem que os dados teóricos se aproximam muito dos dados experimentais, conforme descrito anteriormente. É importante destacar que os teores de MV, CF e CZ encontrados neste trabalho se encontram na mesma faixa de valores daqueles utilizados para a derivação dos modelos.

Com relação à biomassa de BM, os dados encontrados neste trabalho são coerentes com a literatura, visto que nos trabalhos de Parikh *et al.* (2005) e Nhucchen e Salam (2012), os valores para o PCS se encontram entre 14,26 até 18,17 MJ kg<sup>-1</sup>. Vale ressaltar que os valores encontrados para o PCS tornam essas duas biomassas promissoras para uso em processos térmicos de conversão de energia. Isso se justifica fazendo um comparativo com os dados apresentados nos trabalhos de Domenico *et al.* (2018a, 2018b) e Pacioni *et al.* (2016): valores de PCS para carvões minerais brasileiros entre 15-23 MJ kg<sup>-1</sup> e para biomassas de diferentes origens entre 15-28 MJ kg<sup>-1</sup>.

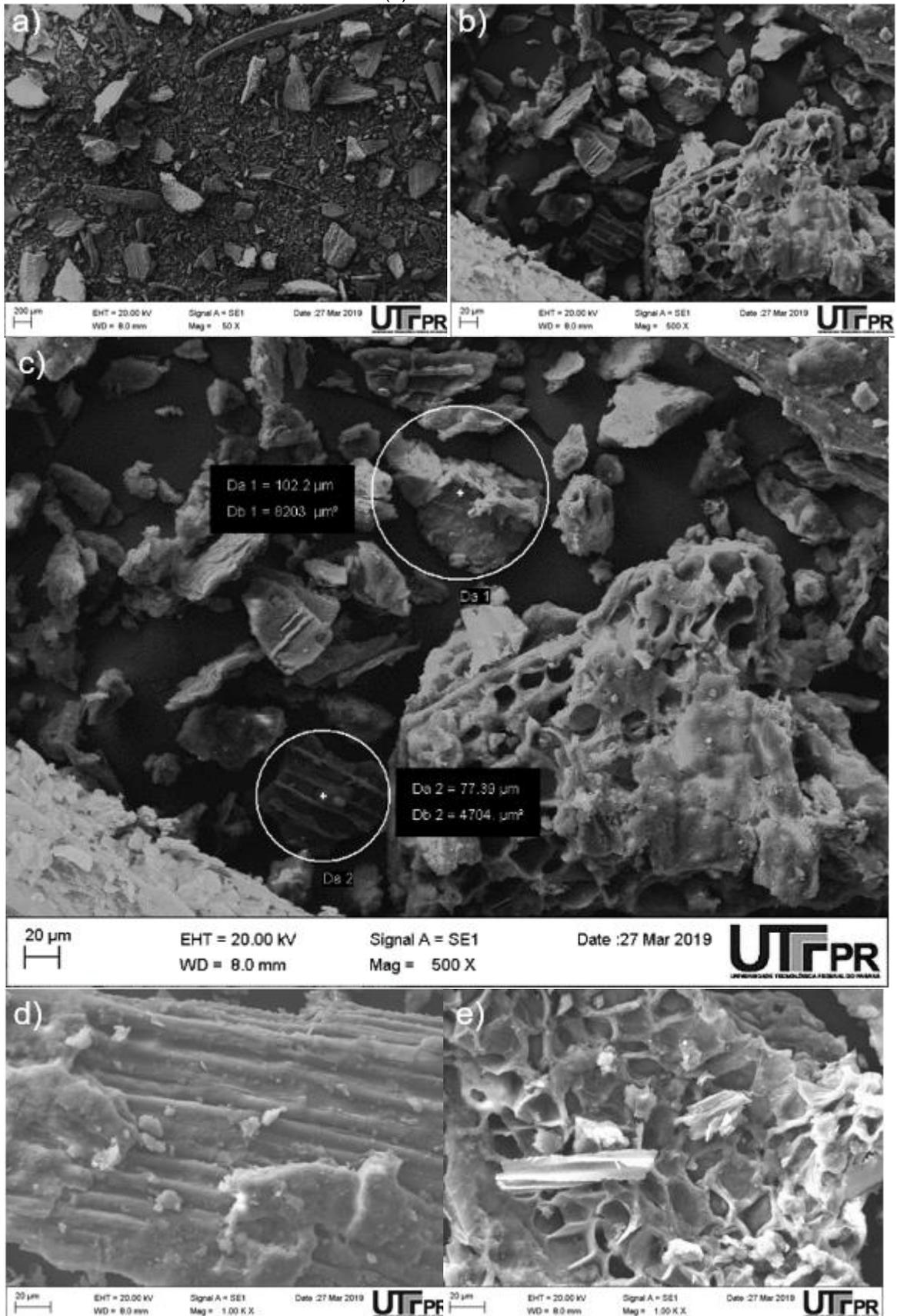
### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV para as biomassas de BM e REM estão ilustradas nas Figuras 10 e 11, respectivamente (para diferentes aproximações).

A biomassa de BM apresentou em sua estrutura homogeneidade das partículas, fato este explicado pela amostra *in natura* também possuir essa característica, facilitando assim o processo de moagem e peneiramento. Na Figura 10 (c) são mensuradas duas partículas, as quais possuem  $dp < 300 \mu\text{m}$ , garantindo assim o tamanho de partícula estipulado inicialmente para o processo de pirólise (por meio do método de preparação). Além disso, nas Figuras 10 (d) e (e), é possível observar que a biomassa possui filamentos fibrosos e estrutura parecida com outras biomassas como a serragem de madeira e cevada (PACIONI, 2017). A superfície, além de ser filamentosa, apresenta boa porosidade, a qual pode afetar a velocidade de liberação dos voláteis durante a pirólise. Estruturas porosas são também fundamentais para aplicações em processos adsortivos.

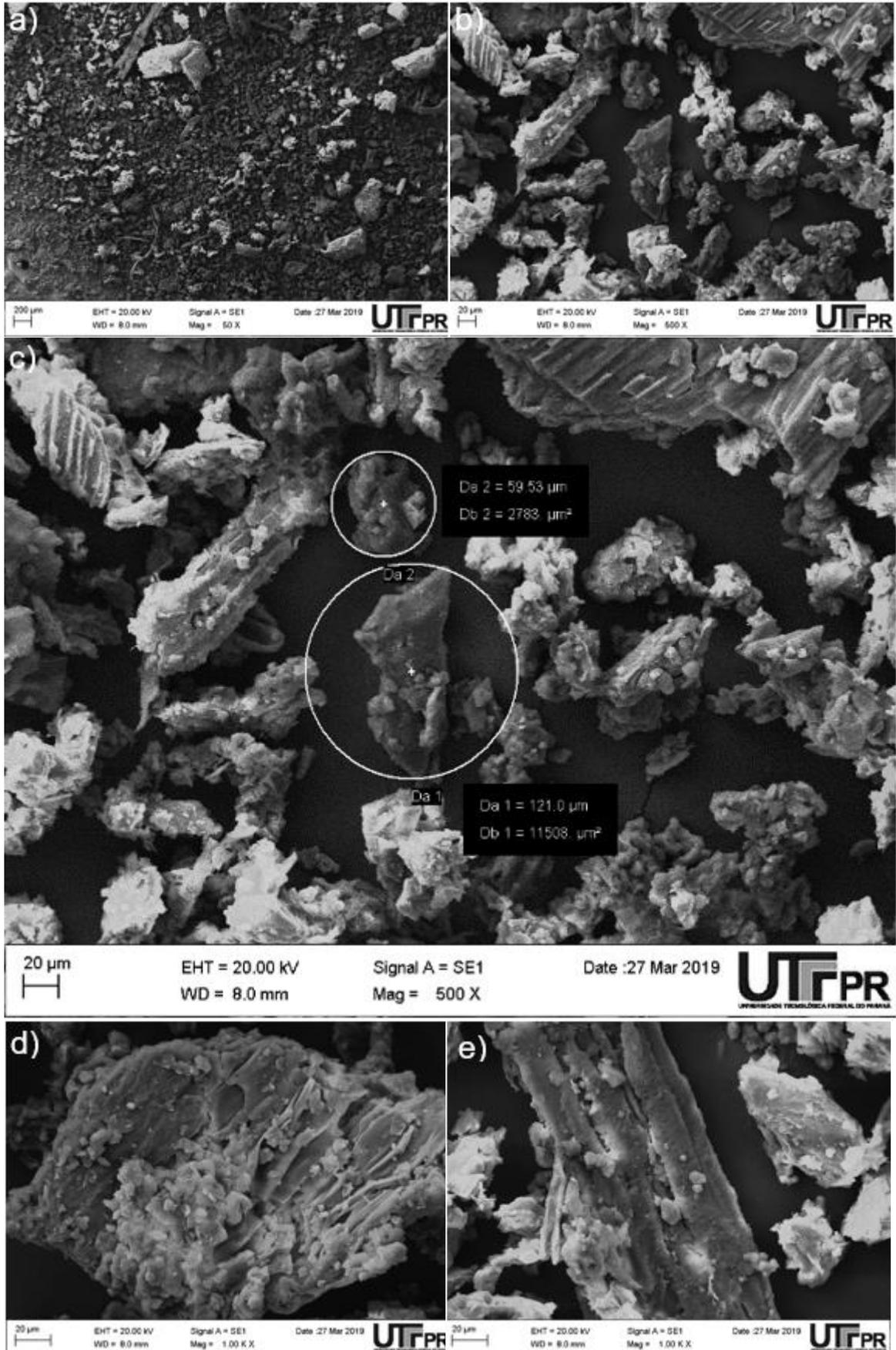
Com relação à biomassa de REM, pode-se verificar nas Figuras 11 (a) e (b) a grande heterogeneidade da amostra preparada. Na verdade, este resíduo é extremamente rígido, o que dificultou seu processo de moagem e peneiramento. Contudo, de acordo com a Figura 11 (c), o tamanho de partícula mensurado para essa biomassa também foi de  $dp < 300 \mu\text{m}$ , confirmando a qualidade do processo de preparo. Para as maiores aproximações, como é mostrado nas Figuras 11 (d) e (e), a amostra também apresenta superfície fibrosa, assim como a do BM. Entretanto, esta possui uma superfície mais lisa, com uma porosidade aparente não tão elevada. A baixa porosidade pode impedir que o gás reagente acesse toda a superfície interna da partícula, dificultando a liberação da matéria volátil durante o processo pirolítico. Essa diferença pode ser uma das explicações para as diferenças no desempenho da pirólise das duas amostras, como será explicitado adiante.

Figura 10 – MEV para a biomassa BM nas aproximações de (a) 50X, (b) 500X, (c) 500X, (d) 1000X e (e) 1000X



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTFPR (2019).

Figura 11 – MEV para a biomassa EM nas aproximações de (a) 50X, (b) 500X, (c) 500X, (d) 1000X e (e) 1000X.



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTPPR (2019).

No trabalho de Navarro (2015), a autora faz um estudo comparativo do tamanho de diâmetro de partículas de biomassa para o processo de pirólise. Conclui-se, que as partículas com menor diâmetro sofrem melhor transferência de calor, visto que ficam suspensas na termobalança e apresentam maior área superficial de contato (interpartícula). Enquanto isso, as partículas maiores sofrem elevados gradientes de temperatura intrapartícula. Assim, em um determinado tempo, a temperatura do centro da partícula pode ser menor do que na sua superfície, levando a um aumento no rendimento de sólidos e a uma redução com relação aos líquidos e gases. Para esse trabalho, foi utilizado um tamanho de partícula pequeno, e em acordo com o utilizado no estudo apresentado acima (e nos estudos apresentados anteriormente na Tabela 1), com o intuito de minimizar a influência da transferência de calor no processo.

#### 5.1.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os compostos inorgânicos podem catalisar ou retardar as reações químicas durante a pirólise, portanto, a composição pode ou não ser benéfica para todo o sistema estudado (YILDIZ et al., 2015). Deste modo, nas Tabelas 7 e 8, são apresentados os resultados da análise da composição dos compostos inorgânicos (na forma de óxidos) presentes nas cinzas das biomassas.

Nota-se na Tabela 7 que o óxido de silício é o componente que apresenta maior predominância nas cinzas da biomassa de BM, representando 46,266% da massa total. Isso pode ser relacionado diretamente à forma em que o material é armazenado, além da absorção do silício durante o crescimento da biomassa (SILVA, 2017). Sua influência durante a devolatilização em atmosfera de  $N_2$  é pouco estudada, entretanto, o trabalho de Fabbri; Torri e Baravelli (2007) mostrou que o rendimento de líquido (alcatrão) formado durante a pirólise da celulose é menor na presença de óxido de silício. Comportamento contrário ocorre na presença de  $TiO_2$ , componente que está presente em menor quantidade nas duas biomassas estudadas (0,078% no BM e 0,405% no REM).

O potássio é o componente majoritário nas cinzas do REM (Tabela 8), resultando num teor de 60,311% da massa total. No processo de combustão, o potássio, juntamente com o silício, apresentam um efeito negativo ao sistema, pois estes compostos podem reagir formando álcali silicatos, os quais fundem já em baixas

temperaturas (SILVA, 2017). A fusão das cinzas pode se tornar um grave problema em processos a altas temperaturas, devido à formação de escória.

Tabela 7 – Composição quantitativa para os óxidos nas cinzas do BM

<b>Composição</b>	<b>BM (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	46,266
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,341
CaO	7,628
K <sub>2</sub> O	3,040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,274
SO <sub>3</sub>	0,527
ZnO	0,400
MnO	0,247
BaO	0,092
TiO <sub>2</sub>	0,078
CuO	0,071
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023
SrO	0,011
MoO <sub>3</sub>	0,002

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC) - UNESP (2019).

Tabela 8 – Composição quantitativa para os óxidos nas cinzas do REM

<b>Composição</b>	<b>REM (%)</b>
K <sub>2</sub> O	60,311
CaO	14,881
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,502
SiO <sub>2</sub>	3,676
SO <sub>3</sub>	3,435
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,538
MnO	1,216
TiO <sub>2</sub>	0,405
ZnO	0,344
Rb <sub>2</sub> O	0,256
BaO	0,230
CuO	0,099
SrO	0,052
Br	0,033
NiO	0,017
ZrO <sub>2</sub>	0,005

Fonte: Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC)- UNESP (2019).

O valor apresentado para o óxido de cálcio nas duas biomassas está entre os três primeiros com maior porcentagem, sendo 7,628% para o BM (3° lugar) e 14,881% para o REM (2° lugar). Esse óxido é comumente utilizado como catalisador nas reações de pirólise, devido à sua capacidade de desoxigenação de ácidos na forma de CO<sub>2</sub>. A melhoria da qualidade do bio-óleo com o uso desse catalisador foi estudada no trabalho de Zheng et al. (2019), que concluíram que o uso do CaO como catalisador

diminui a produção de bio-óleo durante a pirólise, aumentando a produção de *biochar* e gases.

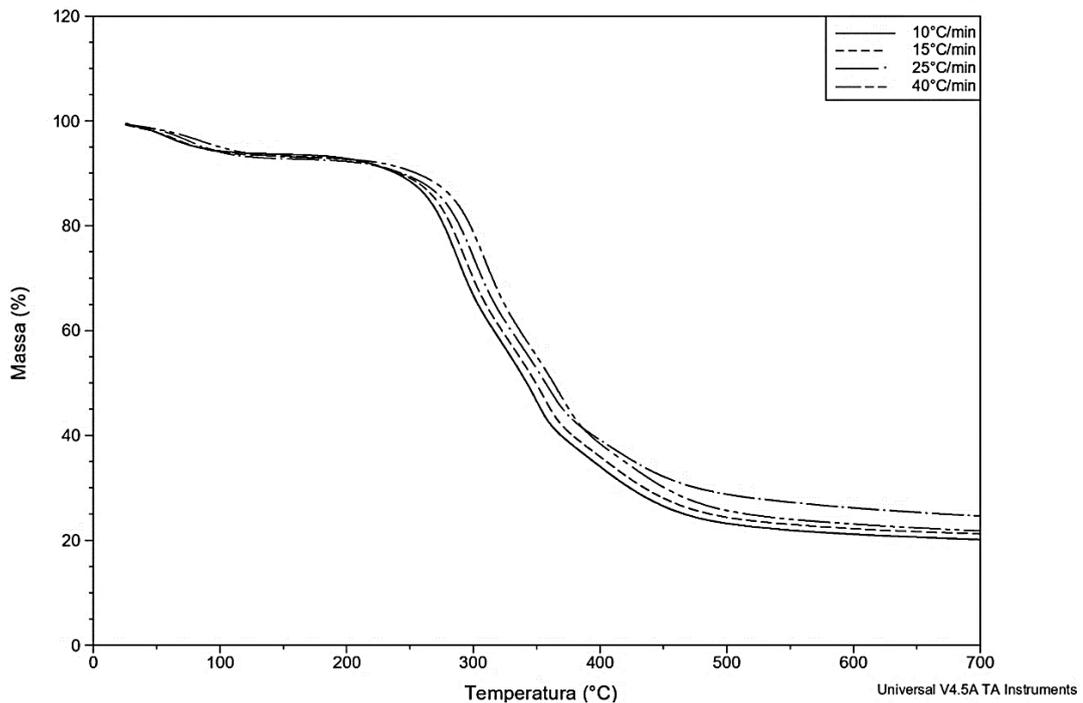
A presença de cinzas durante a pirólise resulta no aumento de produção de gases não condensáveis e formação do *biochar*. Entretanto, se houver uma grande presença de cinzas durante a reação, esta pode envenenar o catalisador do reator, afetando a conversão de vapor e *char* da reação (YILDIZ et al., 2015). Dessa forma, torna-se interessante o uso das cinzas para processos de pirólise lenta, caso desse trabalho, em que se tem como objetivo a maior produção de produtos sólidos e gasosos.

## 5.2 PIRÓLISE

### 5.2.1 Perfis de Decomposição das Biomassas

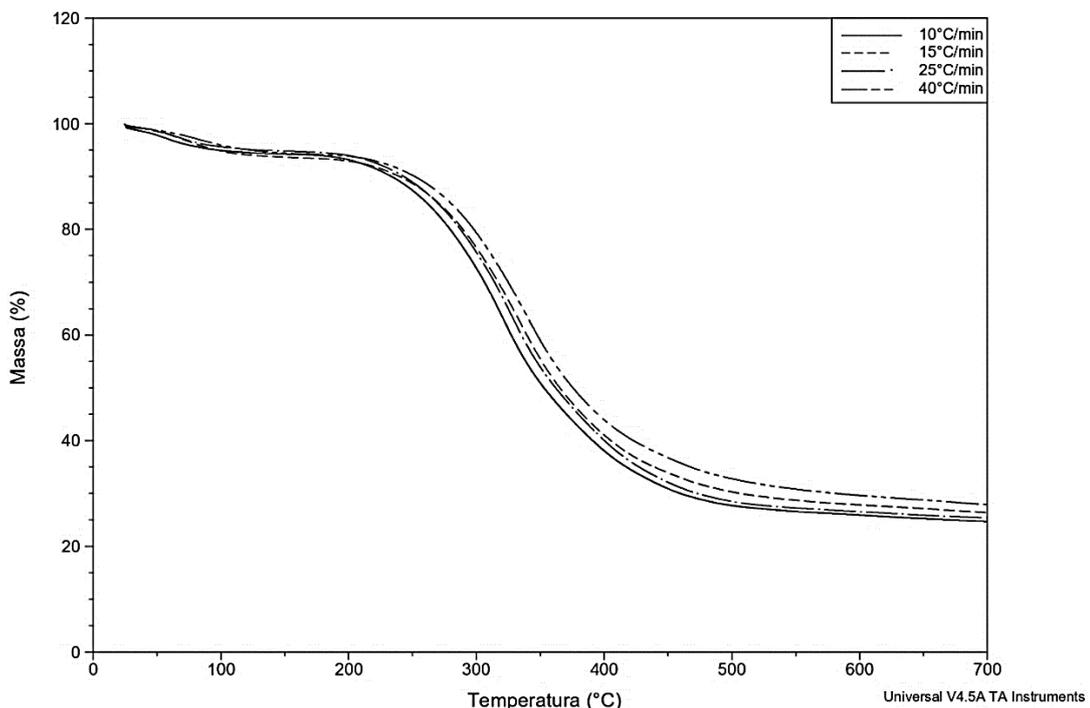
Nas Figuras 12 e 13 são mostrados os perfis termogravimétricos (TG, perda de massa) das biomassas de BM e REM durante o processo de pirólise, utilizando diferentes razões de aquecimento. A escala de temperatura apresenta o intervalo até 700°C, pois as amostras apresentaram estabilidade na sua massa em temperaturas maiores (até 900°C). Primeiramente, pode-se verificar que o aumento da razão de aquecimento promove o deslocamento da curva de decomposição térmica, a qual passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas.

Figura 12 - Perfil de perda de massa em função da temperatura para a pirólise de Bagaço de Malte



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 13 - Perfil de perda de massa em função da temperatura para a pirólise de Resíduo de Erva-Mate



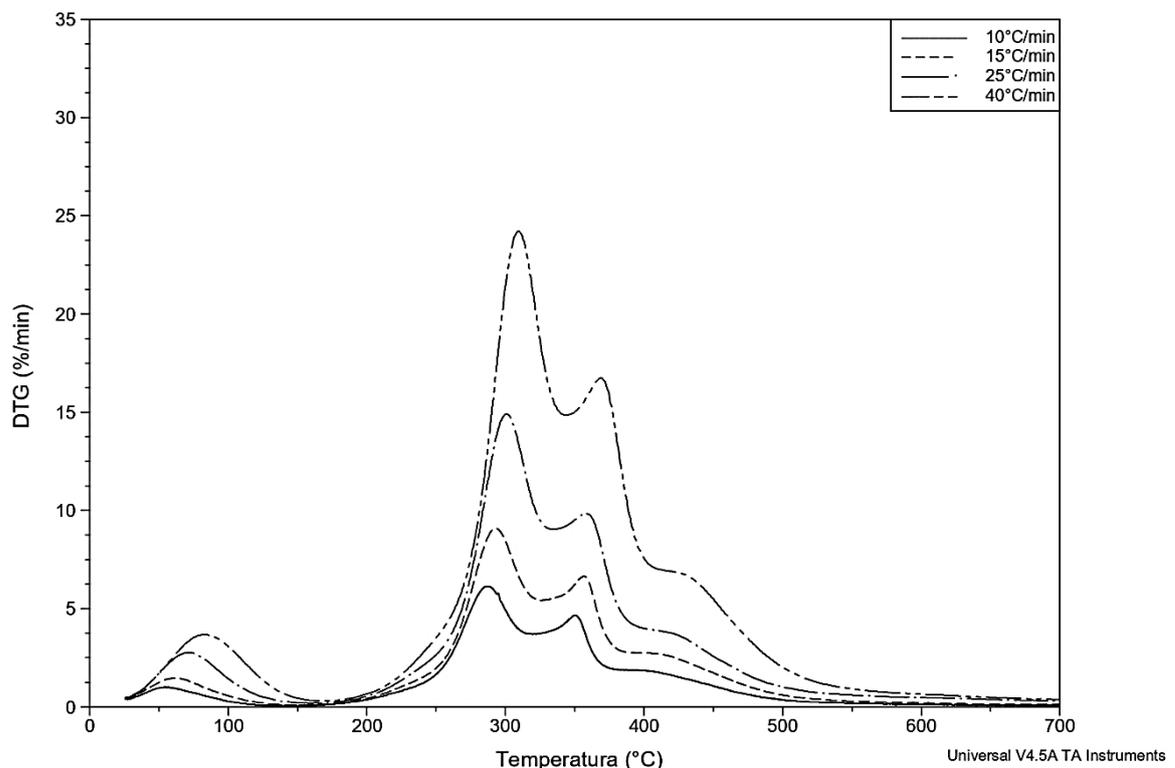
Fonte: Autoria própria (2019).

A perda de massa no primeiro estágio, até aproximadamente 110 °C, correspondente à eliminação da água presente na superfície do sólido. Mesmo que as amostras tenham sido secas previamente às análises, essas podem ter absorvido umidade do ar, justificando essa pequena perda de massa. Para ambas as amostras,

a etapa de maior perda de massa ocorreu após 110 °C, sendo esta relacionada com a liberação da matéria volátil da biomassa até a temperatura final da análise.

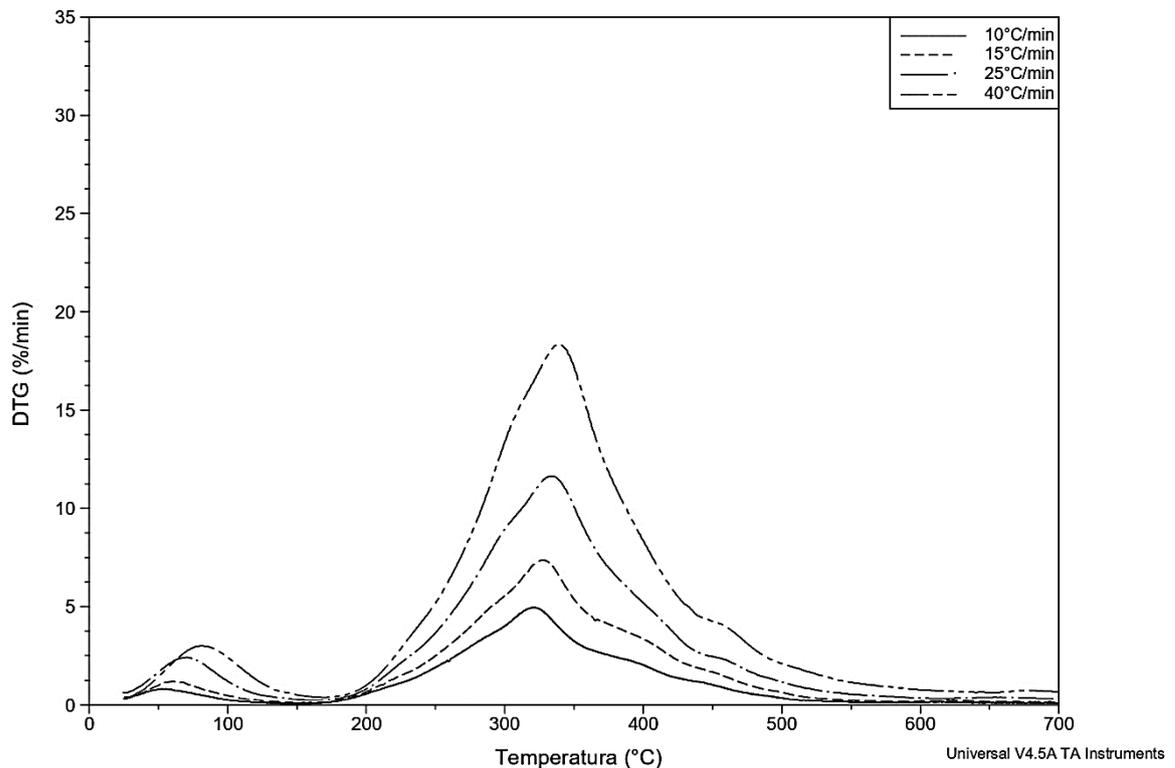
Nas Figuras 14 e 15 são mostradas as curvas de DTG (termogravimetria derivada) das biomassas de BM e REM, respectivamente. Os estágios de perda de massa por meio da pirólise podem ser mais claramente verificados a partir dessas curvas. Nestes gráficos, é possível observar a ocorrência de picos com diferentes intensidades ao longo do processo de pirólise. Para o BM, a quantidade de picos existentes é maior, indicando a liberação de múltiplos compostos químicos ao longo de seu aquecimento. Para as duas amostras, o primeiro pico próximo de 100°C (descrito acima) representa a perda de U, e os demais picos, até 700°C, representam a perda da MV pelo processo de pirólise. Para todas as razões de aquecimento, observou-se que a faixa de temperatura referente ao pico da derivada termogravimétrica aumentou proporcionalmente com a razão de aquecimento.

Figura 14 - Perfil de derivada da massa em função do tempo e temperatura para a pirólise de Bagaço de Malte



Fonte: Autoria própria (2019).

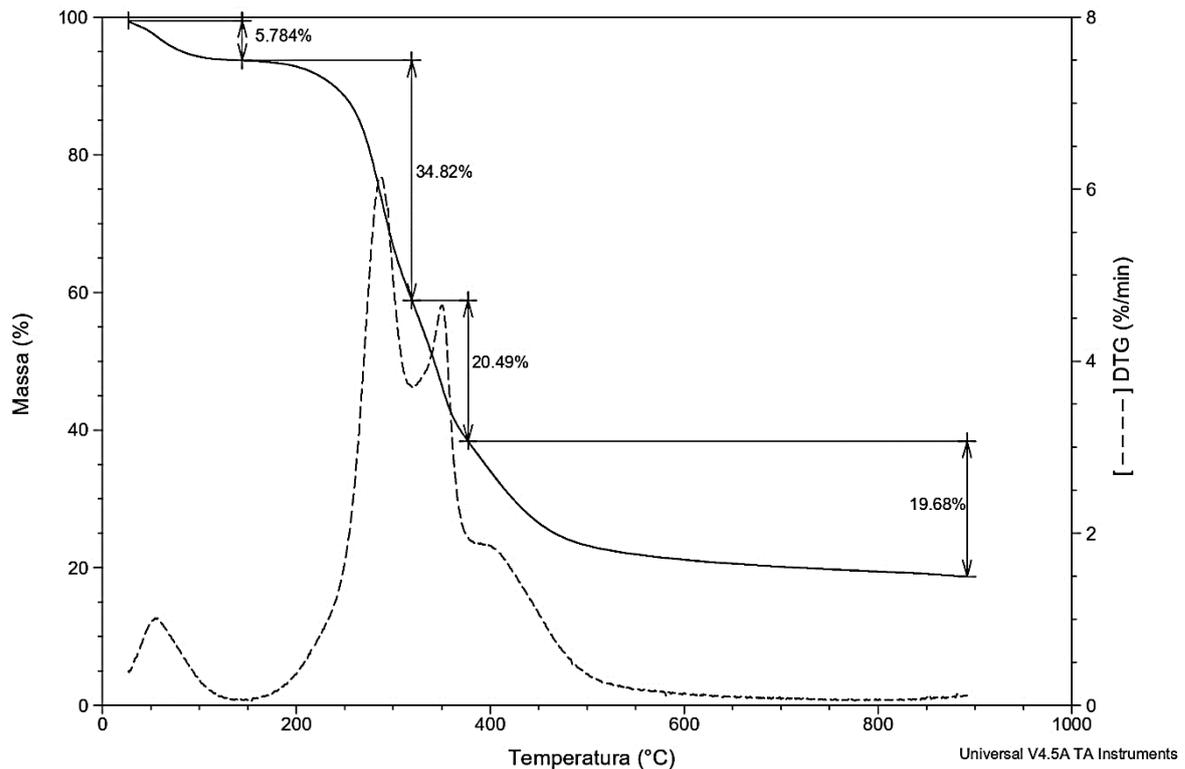
Figura 15 - Perfil de derivada da massa em função do tempo e temperatura para a pirólise de Resíduo de Erva-Mate



Fonte: Autoria própria (2019).

As perdas de massa para as duas amostras foram calculadas a partir dos gráficos de termogravimetria mostrados nas Figuras 16 e 17, respectivamente, para o BM e o REM (na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Vale ressaltar, que para as outras razões de aquecimento, a variação da perda de massa foi análoga aos dados apresentados. Todos os resultados de perda de massa, com os respectivos valores de temperatura dos picos (inicial, máximo e final), são fornecidos nas Tabelas 9 e 10.

Figura 16 - Perda de massa para o Bagaço de Malte para a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 9 - Picos de maior perda de massa durante a pirólise do Bagaço de Malte (Razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ).

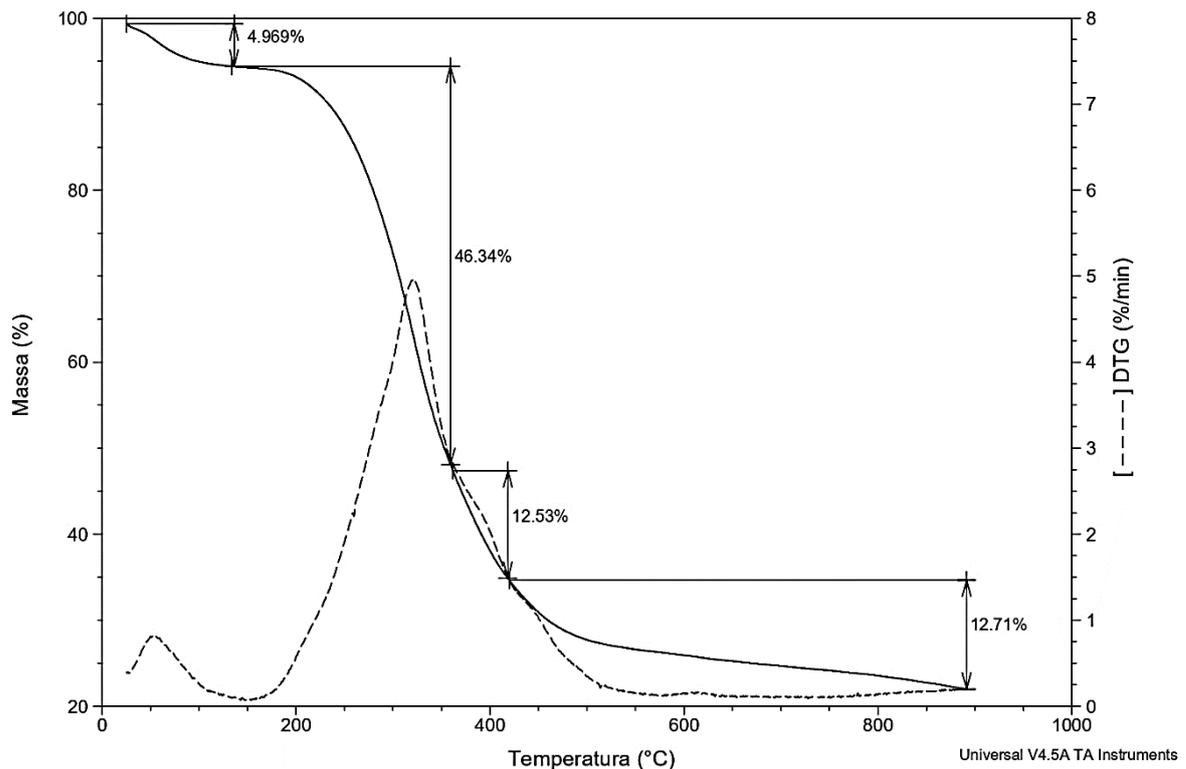
Picos	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{máx}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	% perda de massa
1	Ambiente	142,9	54,35	5,79
2	142,9	320,0	288,2	34,82
3	320,0	372,0	351,0	20,49
4	372,0	900,0	405,7	19,68

Fonte: Autoria própria (2019).

Com relação ao BM (Figura 16 e Tabela 9), este perdeu 5,79% de U desde a temperatura ambiente até  $142,9^{\circ}\text{C}$ . Na verdade, a umidade intrínseca do material pode ser perdida até  $200^{\circ}\text{C}$  (DOMENICO, 2013). Ainda, entre os picos de perda de MV, o BM apresentou maior perda logo no início do processo de pirólise (de 34,82 % até  $320,0^{\circ}\text{C}$ ), devido à facilidade de desprendimento dos componentes mais leves no início da reação. A perda total para de MV para a biomassa de BM foi em torno de 75%, resultado coerente ao encontrado na análise imediata em mufla de 80,50% (Tabela 5).

Com relação à biomassa REM (Figura 17 e Tabela 10), esta perdeu 4,969 % de U até a temperatura de  $135^{\circ}\text{C}$ . Analisando a MV, tem-se novamente o primeiro pico como o maior pico de perda de massa, com 46,34 % de devolatilização até  $355^{\circ}\text{C}$ .

Figura 17 - Perda de massa para o Resíduo de Erva-Mate para a razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 10 - Picos de maior perda de massa durante a pirólise do Resíduo de Erva-Mate (Razão de aquecimento 10°Cmin<sup>-1</sup>)

Picos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	% perda de massa
1	Ambiente	135,0	52,17	4,969
2	135,0	355,0	322,3	46,34
3	355,0	420,0	395,9	12,53
4	420,0	900,0	449,1	12,71

Fonte: Autoria própria (2019).

O pico de maior perda de massa para o REM foi identificado na temperatura de 322,3 °C, necessitando maior energia para conseguir desprender a MV se comparado ao BM, com maior pico em 288,2 °C. Esse fato pode ser justificado pela superfície menos porosa do REM e a consequente dificuldade na liberação dos voláteis. A soma total de MV para o REM foi de 71,58 %, também comparável ao resultado da análise imediata 80,5 %.

Por fim, com relação aos teores de umidade, não há como realizar uma comparação direta da umidade encontrada nos experimentos de termogravimetria e a análise imediata. As biomassas foram completamente secas antes dos testes de pirólise, contudo, sua alta higroscopia, somada ao tempo dado entre sua secagem e a análise de TG, justificam os dados de U descritos anteriormente.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

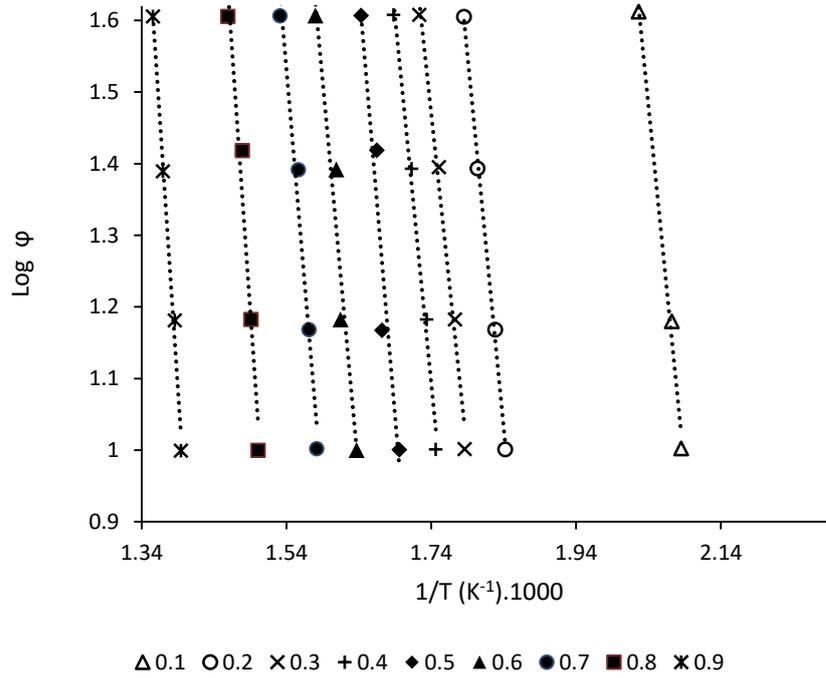
Nas Figuras 18 e 19 são mostrados os ajustes dos dados de pirólise pelo método de FWO, do BM e do REM, respectivamente. Para o BM, este modelo se ajustou muito bem aos dados, uma vez que os valores de  $R^2$  foram todos maiores que 0,9. Para a linha de conversão de 10 %, foi excluído o ponto da razão de aquecimento de  $25 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , pois este divergiu dos outros dados, provavelmente devido a um erro experimental ocorrido durante a análise no TGA. O comportamento da linha de tendência na conversão de 10 % — mais afastada das outras — condiz com resultados encontrados na literatura para a aplicação deste método aos dados de diferentes biomassas (BIANCHI et al., 2010; FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2016; RIEGEL et al., 2018).

Para a biomassa de BM, a linearidade no ajuste foi obtida até a conversão de 90 %, enquanto para a biomassa de REM, foi obtida somente até 60 %. Observou-se que, a partir de 60 %, as retas se distanciaram e fugiram da linearidade, gerando coeficientes de correlação  $R^2$  inferiores a 0,7. Logo, estes dados foram desconsiderados. Outros trabalhos também já reportaram sobre a falta de linearidade na modelagem de dados cinéticos com biomassas para conversões acima de 0,6 (NAVARRO, 2015; ZANATTA, 2012).

Com relação ao REM, pode ser observado na Figura 19 que, de forma análoga ao BM, a curva obtida para a conversão de 10 % se mantém um pouco distante das demais. Nessa análise cinética, foram obtidos valores de  $R^2$  maiores do que 0,9, com exceção à conversão de 10 % (igual a 0,7099). Os valores de  $R^2$  assim como os valores de energia de ativação encontrados por cada método utilizado serão mostrados afrente.

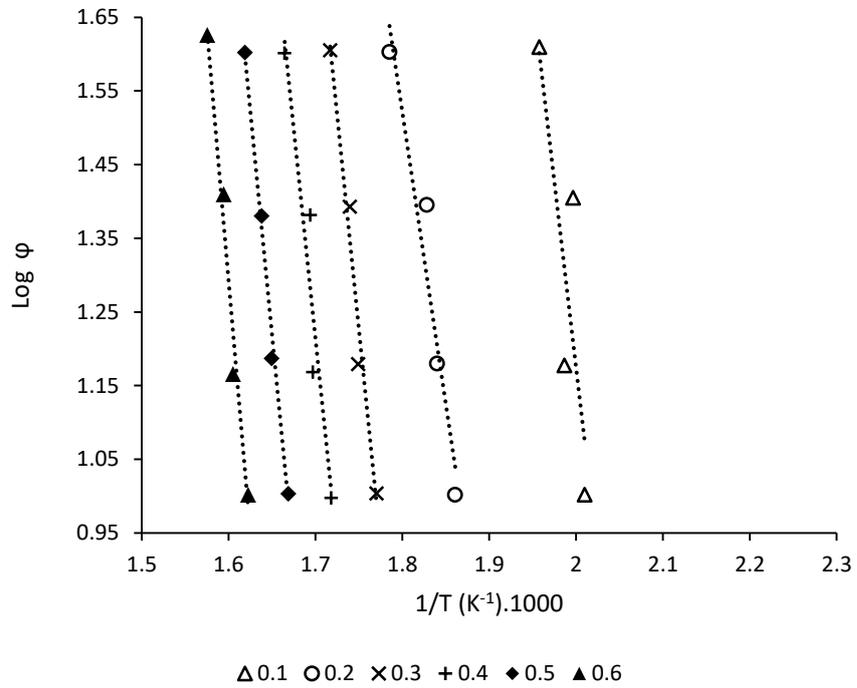
Nas Figuras 20 e 21 são mostrados os ajustes dos dados de pirólise pelo método de KAS, do BM e do REM, respectivamente.

Figura 18 - Aplicação do método FWO para dados de pirólise do Bagaço de Malte.



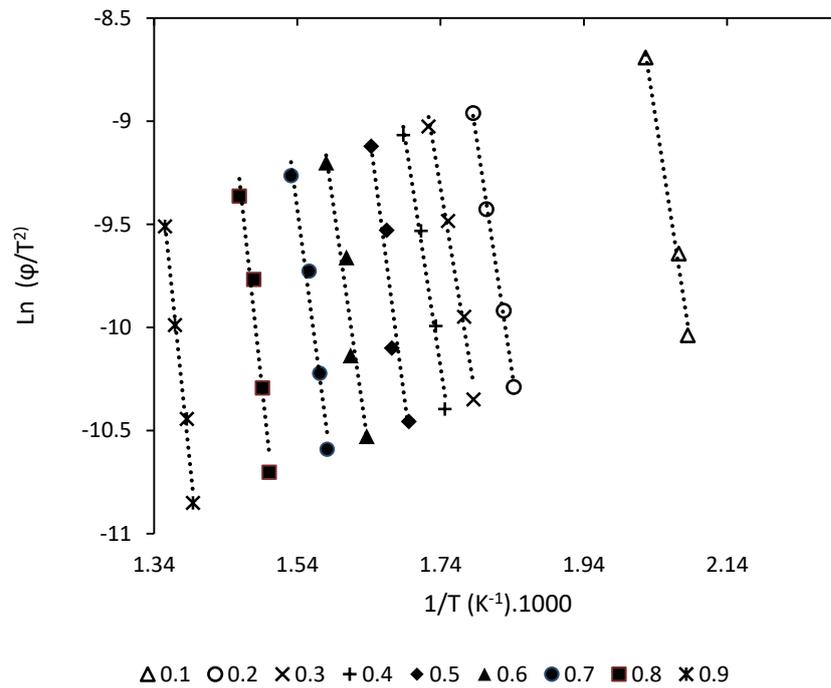
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 19 - Aplicação do método FWO para dados de pirólise do Resíduo de Erva-Mate



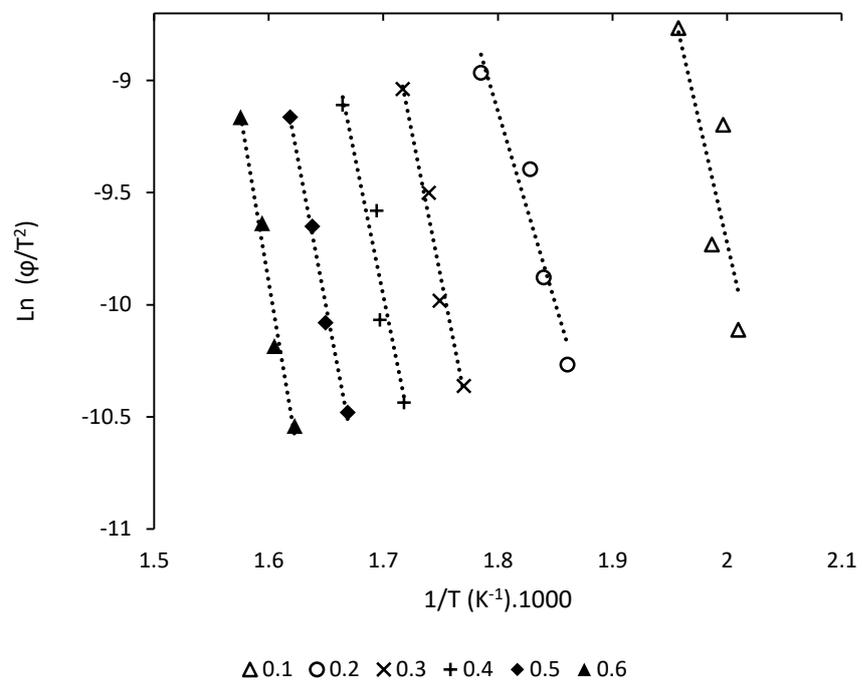
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 20 - Aplicação do método KAS para dados de pirólise do Bagaço de Malte



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 21 - Aplicação do método KAS para dados de pirólise do Resíduo de Erva-Mate



Fonte: Autoria própria (2019).

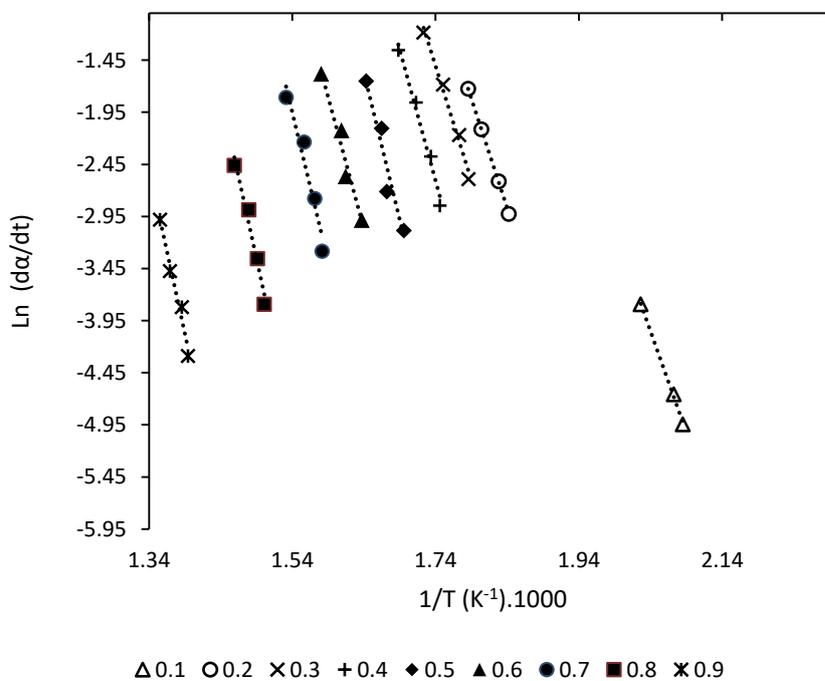
De acordo com a Figura 20, assim como para o método de FWO, foram obtidos coeficientes de correlação  $R^2$  maiores de 0,9 para o ajuste dos dados do BM. Também é comum o comportamento mais distante para a conversão de 10 %

(FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2016). Já na Figura 21, para o REM, foram encontrados valores de  $R^2$  maiores que 0,9, com exceção da conversão de 10 %, para a qual obteve-se um  $R^2$  mais baixo, de 0,6913.

Nas Figuras 22 e 23 são mostrados os ajustes dos dados de pirólise pelo método de Friedman, do BM e do REM, respectivamente. Para este método, a curva para a conversão de 10 % também se distancia das demais, e, os dados obtidos são coerentes com outros trabalhos que também utilizaram a correlação de Friedman (DAS; SARMAH, 2015; FREITAS et al., 2016). Neste caso, o ajuste para a conversão de 10 % da biomassa de REM resultou em um  $R^2$  maior (0,8033) em comparação aos outros modelos. Logo, para este caso, o método de Friedman parece descrever melhor os dados cinéticos.

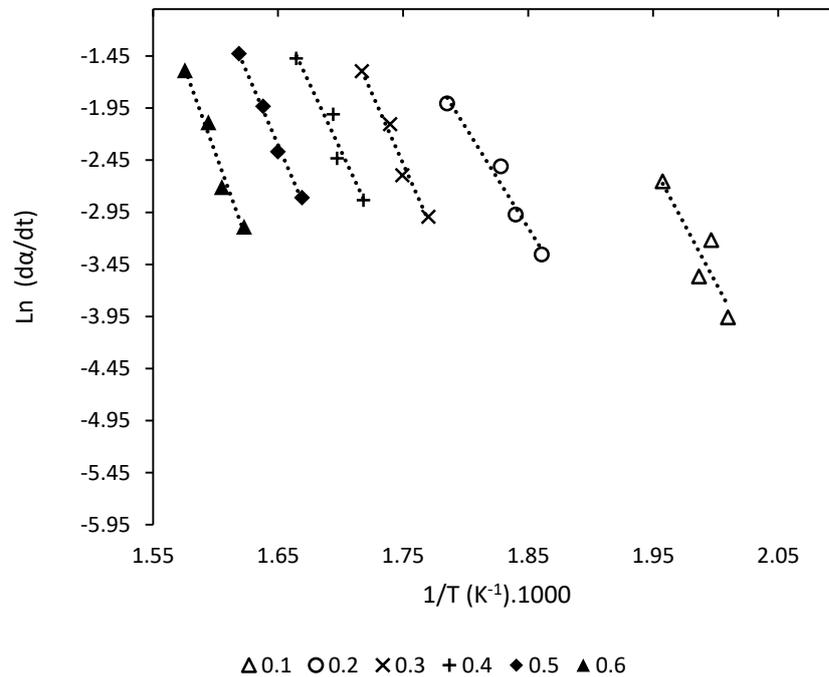
No trabalho de Freitas et al. (2016), é abordado que para valores altos de conversão não ocorre linearidade dos pontos e mudanças de inclinação das retas, fazendo com que a cinética se torne altamente complexa para conversões acima de 65 %. Apesar disso, nesse trabalho foi possível realizar a cinética completa do BM, enquanto para o REM foi possível modelar até 60 %.

Figura 22 - Aplicação do método Friedman para dados de pirólise do Bagaço de Malte



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 23 - Aplicação do método Friedman para dados de pirólise do Resíduo de Erva-Mate



Fonte: Autoria própria (2019).

Nas Tabelas 11 e 12 são mostrados todos os valores dos coeficientes de correção de  $R^2$  encontrados para cada modelo utilizado, separadamente para cada biomassa estudada. Também são mostrados os valores de energia de ativação encontrados por cada método.

Tabela 11 - Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos iso-conversionais para pirólise de Bagaço de Malte

BAGAÇO DE MALTE						
$\alpha$	FWO		KAS		Friedman	
	$R^2$	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )
0,1	0,9931	184,16	0,9925	185,56	0,9984	161,25
0,2	0,9976	189,33	0,9974	189,93	0,9997	174,49
0,3	0,9870	172,46	0,9855	171,88	0,9872	182,69
0,4	0,9897	186,14	0,9886	186,05	0,9847	208,76
0,5	0,9303	216,53	0,9243	217,76	0,9254	234,42
0,6	0,9451	199,01	0,9395	198,92	0,9576	210,09
0,7	0,9763	216,24	0,9739	216,72	0,9449	237,23
0,8	0,9651	263,09	0,9622	265,43	0,9667	261,57
0,9	0,9919	274,72	0,9912	276,80	0,9736	261,91

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 12 - Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos iso-conversionais para pirólise de Resíduo de Erva-Mate

RESÍDUO DE ERVA-MATE						
$\alpha$	FWO		KAS		Friedman	
	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
0,1	0,7099	183,45	0,6913	184,52	0,8033	186,42
0,2	0,9367	144,05	0,9288	142,36	0,9671	160,29
0,3	0,9740	211,31	0,9717	212,68	0,9742	224,39
0,4	0,9191	207,03	0,9119	207,87	0,9394	212,69
0,5	0,9912	221,10	0,9904	222,39	0,9932	232,34
0,6	0,9759	249,08	0,9740	251,54	0,9702	275,21

Fonte: Autoria própria (2019).

Para todos os métodos foram obtidas correlações lineares com bons resultados, assim como energias de ativação com valores próximos. Pela literatura, os valores resultantes para E<sub>a</sub> na pirólise estão na faixa encontrada para outras variedades de biomassa, entre 150-280 kJ mol<sup>-1</sup> (FREITAS et al., 2016). A aplicação dos três métodos isoconversionais se mostrou satisfatória para a biomassa de BM. Contudo, para a biomassa de REM, faz-se necessário encontrar outro método que permita a modelagem para a conversões até 90 %, como considerar outros ajustes numéricos sem o uso da linearização, por exemplo. A biomassa residual REM parece ser muito heterogênea, o que dificulta a previsão de dados independente do modelo utilizado. É possível que outros métodos também não consigam linearizar os dados acima de 60 % de conversão pela complexidade da cinética.

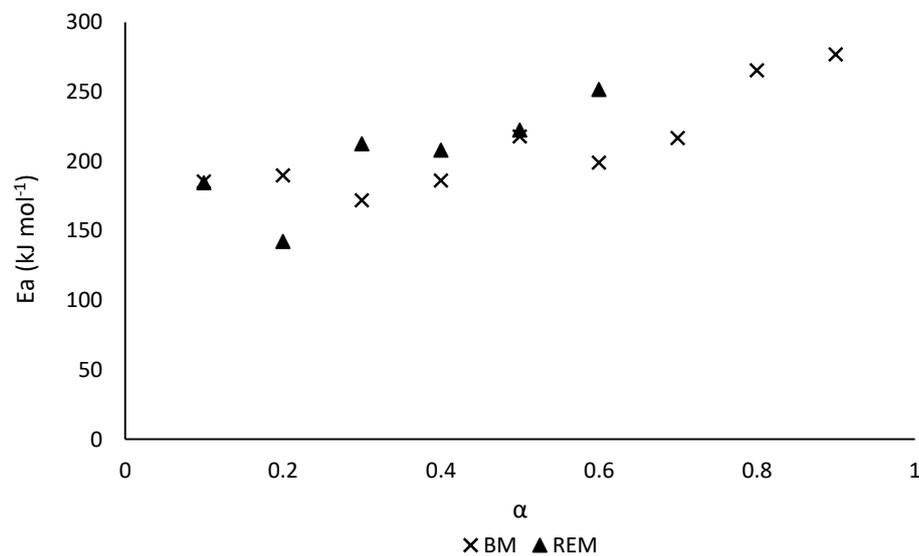
Pode-se observar na Tabela 12 que todos os valores de E<sub>a</sub> encontrados pelo modelo de Friedman foram maiores que os encontrados pelos outros modelos. Já na Tabela 11, isso se verifica apenas para conversões intermediárias. Aumento similar também foi observado no trabalho de Venkatesh;Ravi;Tewari (2013), sendo explicado que os valores da energia de ativação não são apenas aumentados, mas também se tornam mais suscetíveis a inconsistência no início e final da conversão. Esse fato pode ser justificado pela sensibilidade do instrumento o qual pode sofrer variações nas razões para baixas conversões. Além disso, inconsistência em pontos extremos de conversão pode ser observada em quase todos os métodos estudados (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Na Figura 24 é mostrada a relação entre as energias de ativação encontradas para cada conversão utilizando o método cinético de FWO. É possível observar que para o BM a energia de ativação permanece quase constante até a conversão de 60%, sendo que após esse ponto ela aumenta gradativamente. Para a biomassa de REM ela sofre uma oscilação entre 10 % e 20 %, depois permanece constante em

três valores de conversão, e a partir de 60 % tende a aumentar. Esse comportamento constante nos valores centrais de conversão da reação é mostrado também em outros trabalhos para biomassas de garapeira, pinus, bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja, por exemplo (DAS; SARMAH, 2015; FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2016; ZANATTA, 2012).

Por fim, é importante ressaltar que as faixas de conversões mais recomendadas para se trabalhar são abaixo de 60 %, pois as energias de ativação possuem valores menores, facilitando assim a reação de pirólise.

Figura 24 – Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de pirólise do BM e REM



Fonte: Autoria própria (2019).

## 6 CONCLUSÃO

As duas biomassas residuais estudadas possuem elevados teores de matéria volátil de 80,5 %, sendo assim consideradas biocombustíveis de fácil ignição. Os valores de poder calorífico superiores encontrados tornam esses dois resíduos promissores para uso em processos térmicos de conversão de energia, sendo o poder calorífico superior para bagaço de malte de até 19,60 MJ kg<sup>-1</sup> e do resíduo de erva-mate de até 18,53 MJ kg<sup>-1</sup>. Na análise de microscopia eletrônica de varredura as duas biomassas mostraram superfícies distintas, sendo a de bagaço de malte mais homogênea e porosa do que a do resíduo de erva-mate. A partir do processo de pirólise por termogravimetria, foi possível obter os picos de temperatura em que as biomassas perdem maior massa, sendo esses de 288,18 °C para o bagaço de malte e 322,30 °C para o resíduo de erva-mate; resultado justificado pela superfície mais porosa do BM, a qual permite que a devolatilização ocorra em temperatura mais baixas. O estudo da composição das cinzas das duas biomassas foi importante para concluir que seu uso como catalisadores em processos de pirólise é interessante apenas para se produzir *biochar* e gases (pelo fato de conterem óxidos como de silício e potássio).

Por fim, para o estudo cinético realizado, foram encontrados valores de energia de ativação entre 161,25 - 276,80 kJ mol<sup>-1</sup> para o bagaço de malte e 142,36 - 275,21 kJ mol<sup>-1</sup> para o resíduo de erva-mate. Ainda, os três métodos isoconversionais aplicados – Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman - se ajustaram bem aos dados experimentais da pirólise das biomassas, com coeficientes de correlação R<sup>2</sup> superiores a 0,9, em sua grande maioria. No entanto, os métodos não foram eficazes em prever os dados para conversões extremas, em especial para a biomassa de resíduo de erva-mate. Isso justifica a necessidade em desenvolver modelos mais específicos para as biomassas em estudo, devido principalmente sua heterogeneidade.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, R.L.J. et al. Cinética da Pirólise e da Combustão da Palha de Milho via Análise Termogravimétrica. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2, 2017, Rio Grande do Norte. **Anais eletrônicos...** Rio Grande do Norte, 2017. Disponível em: <<http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/resumo.php?idtrabalho=22>>. Acesso em: 25 jul. 2018.
- ARAUJO, L. F.; GUIOTOKU, M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate. IN: EVINCI, 9, 2010. Colombo. Anais eletrônicos..., Colombo, 2010. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25915/1/182-10.pdf>> Acesso em: 22 jul. 2019.
- ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 625–639, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>>. Acesso em: 18 nov. 2017.
- ASTM E 1131 - 03 - American Society for Testing and Material: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2004.
- BATISTELLA, L. et al. Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor. **Waste Management**, v. 46, p. 430-439, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.039>>. Acesso em: 20 ago. 2018.
- BIANCHI, O. et al. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, n.5, p. 395–400, 2010. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/journal/polimeros/article/doi/10.1590/S0104-14282010005000060>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**.2011.147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1, p.3. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm)>. Acesso em: 10 out. 2018.
- BRAZ, C. E. M.. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. 117f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)>. Acesso em: 25 set. 2018.

CARDOSO, B. M. Uso da biomassa como alternativa energética. 2012. 112 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CEN/TS 14774-1:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method (English Version). August, 2004.

CEN/TS 14775:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of ash content (English Version). August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version). December, 2005.

CHEE, A. et al. Kinetic analysis of rice husk pyrolysis using Kissinger-Akahira-Sunose ( KAS ) method. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1247–1251, 2016.

CHEN, Q. et al. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. **FUEL**, v. 134, p. 467–476, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.092>>. Acesso em: 1 ago. 2018.

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; GUSMÃO, R. P. Caracterização do bagaço de malte oriundo de cervejarias. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.7, n.3, p. 20–22, 2012.

CORDERO, T. et al. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, v. 80, n. 11, p. 1567–1571, 2001.

DAS, O.; SARMAH, A. K. Mechanism of waste biomass pyrolysis : Effect of physical and chemical pre-treatments. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 323–334, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.076>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

DASH, M.; DASU, V. V.; MOHANTY, K. Non-isothermal kinetic study of three lignocellulosic biomass using model-free methods. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, 2013. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4830268>>

DEMIRBAS, A. et al. Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics. **Energy Sources**, v. 19, n. 8, p. 765–770, 1997.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**, v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00908310252889979>>. Acesso em: 3 dez. 2017.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. In: KHANAL, T. B.

et al. (Eds.). . **Waste Biorefinery**. Ed. Elsevier, 2018. p. 39–83.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>>. Acesso em: 6 nov. 2017.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, 2009. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.08.001>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

DOMENICO, M. D. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. 2013. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DOMENICO, M. D. et al. Gasification of Brazilian coal-chars with CO<sub>2</sub>: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–11, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1477763>>. Acesso em: 1 out. 2018.

DOYLE. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. **Applied Polymer Science**, v. VI, n. 24, p. 639–642, 1962.

DRAGONE, S. I. M. Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos. 2007. 175 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial)- Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

EXXONMOBIL- 2018 Outlook for Energy: A view to 2040. Disponível em: <<https://cdn.exxonmobil.com/~media/global/files/outlook-for-energy/2018/2018-outlook-for-energy.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2018.

FABBRI, D.; TORRI, C.; BARAVELLI, V. Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose : An analytical study. **Analytical and applied Pyrolysis**, v. 80, p. 24–29, 2007.

FERNANDEZ-LOPEZ, M. et al. Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes. **Waste Management**, v. 48, p. 230-240, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.027>>. Acesso em 15 jun. 2018.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 6, p. 487–523, 1966. Disponível em : <<http://dx.doi.org/10.6028/jres.070A.043>>. Acesso em : 3 out. 2018.

FRANZ, R. et al. Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, 2014, Florianópolis. **Anais eletrônicos...** Florianópolis, 2014. Disponível em: <

<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/estudo-da-pirólise-do-bagao-de-malte-para-a-obteno-de-bio-leo-e-carvo-17665>>. Acesso em: 20 jul. 2018.

FREITAS, C. M. D. E. et al. Análise cinética do resíduo do malte empregando métodos isoconversionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. Anais eletrônicos.. Fortaleza, 2016. Disponível em: < <https://proceedings.galoa.com.br/cobeq/cobeq-2016/trabalhos/estimativa-da-energia-de-ativacao-global-da-pirólise-de-residuo-de-malte-empregando-metodos>>. Acesso em : 5 abril. 2019.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry . Application to a Phenolic Plastic. **Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 1964.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

GUERRERO, M. R. B. et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16619–16627, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.012>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

IEO – International Energy Outlook 2016. U.S. Energy Information Administration. Disponível em: < [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>. Acesso em: 5 nov. 2017.

JAROENKHASEMMEESUK, C.; TIPPAYAWONG, N. Technical and Economic Analysis of A Biomass Pyrolysis Plant. **Energy Procedia**, v. 79, p. 950-955, 2015.

JIMÉNEZ, L.; GONZÁLEZ, F. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. **Fuel**, v. 70, n. 8, p. 947–950, 1991.

KAZAGIC, A.; SMAJEVIC, I. Experimental investigation of ash behavior and emissions during combustion of Bosnian coal and biomass. **Energy**, v. 32, n. 10, p. 2006–2016, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.03.007>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

MAJUMDER, A. K. et al. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal. **Fuel**, v. 87, n. 13–14, p. 3077–3081, 2008.

MARCHESE, L. et al. Avaliação do potencial combustível de biomassas residuais por termogravimetria. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 6., 2018, Bento Gonçalves. **Anais eletrônicos...** Bento Gonçalves, 2018. Disponível em: < [https://siambiental.uces.br/congresso/getArtigo.php?id=301&ano=\\_sexto](https://siambiental.uces.br/congresso/getArtigo.php?id=301&ano=_sexto)>. Acesso em: 11 jul. 2018.

MARTÍ-ROSSELLÓ, T.; LI, J.; LUE, L. Kinetic models for biomass pyrolysis.

**Archives of Industrial Biotechnology**, v. 1, p. 4–7, 2016.

MARTÍ-ROSSELLÓ, T.; LI, J.; LUE, L. Quantitatively modelling kinetics through a visual analysis of the derivative thermogravimetric curves : Application to biomass pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 172, p. 296–305, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.018>>. Acesso em : 10 set. 2018.

MOSELE, S. H. **A governança na cadeia agroindustrial da erva- mate na região do alto uruguaí rio-grandense, sob a ótica da cadeia de suprimentos**.2002.249f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

NAVARRO, T. K. L. **Determinação da cinética de pirólise do ouriço da castanha de sapucaia (Iecythis pisonis) por termogravimetria**. 2015. 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011. Disponível em : <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>>. Acesso em: 7 set. 2018.

NETO, S.H. Estudo de compatibilidade fármaco/excipiente e de estabilidade do prednicarbato por meio de técnicas termoanalíticas, e encapsulação do fármaco em sílica mesoporosa do tipo SBA-15.2010.206 f. Tese (Doutorado em Área de Produção e Controle Farmacêuticos)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NHUCHHEN, D. R.; ABDUL SALAM, P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, v. 99, p. 55–63, 2012.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>>. Acesso em: 1 set. 2018.

PACIONI, T. R. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO<sub>2</sub>: estudo cinético**. 2013.134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PACIONI, T. R. et al. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016.

PACIONI, T. R. Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água. 2017. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

PAGLIOSA, C. M. **Caracterização química do resíduo de ervais e folhas "in natura" de erva-mate (Ilex paraguariensis A. St. Hill.)**.2009.146f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.

RAMOS, T. M. Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas. 2013. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra ( *Acacia mearnsii* de Wild .) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Árvore**, v.32, n.3, p. 533-543, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622008000300014>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>>. Acesso em: 7 nov. 2017.

SILVA, M.A.da. **Estudo Térmico e Cinético de Precursores Naturais de Hormônios**. 2008. 105f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SILVA, J. C. G. DA. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**.2017.118. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis)- Universidade Federal da Paraíba,João Pessoa, 2017.

SOARES, D. et al. Gaseificação De Serragem De Madeira Com Vapor De Água : Estudo Cinético. **Scientia cum industria**, v.4, n.2, p. 119-124, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p119>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

SOARES, R. R. et al. Heat required and kinetics of sugarcane straw pyrolysis by TG and DSC analysis in different atmospheres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 132, n.3, p. 1535-1544, 2018. Disponível em: < [tps://doi.org/10.1007/s10973-018-7149-3](https://doi.org/10.1007/s10973-018-7149-3)>. Acesso em: 5 out. 2018.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

VENKATESH, M.; RAVI, P.; TEWARI, S. P. Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles : Friedman Method vs . Flynn-Wall-Ozawa Method Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles : Friedman method vs . Flynn-Wall-Ozawa method Advanced Centre of Rese. **Physical chemistry**, 2013.

VIRMOND, E. et al. Organic solid waste originating from the meat processing industry as an alternative energy source. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3897–3906, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.026>>. Acesso em: 2 dez.

2017.

VIRMOND, E. et al. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952–1961, 2012. Disponível em: <

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

WANG, C. et al. Kinetic Study on Non-isothermal Pyrolysis of Sucrose Biomass.

**Energy & Fuels**, v. 28, n. 6, p. 3793-3801, 2014. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef500940q>>. Acesso em: 21 ago. 2018.

YILDIZ, G. et al. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood.

**Applied Catalysis B: environmental**, v. 168, p. 203–211, 2015.

YUAN, S. et al. CO<sub>2</sub> gasification kinetics of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2314–2321, 2011.

Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef200051z>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

ZANATTA, e. R. **Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana**. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

ZHENG, Y. et al. Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO / HZSM-5 dual-catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, n. April, p. 355–366, 2019.