

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

FLÁVIA SOSTER FERNANDES

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DE SUBPRODUTOS
DA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA VISANDO SEU APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

FLÁVIA SOSTER FERNANDES

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DE SUBPRODUTOS
DA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA VISANDO SEU APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

**Characterization and kinetic study of the pyrolysis of wine industry by-
products aiming at their energy utilization**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Luciane Batistella

FRANCISCO BELTRÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

FLÁVIA SOSTER FERNANDES

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DE SUBPRODUTOS
DA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA VISANDO SEU APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 07/dezembro/2021

Michele Di Domenico

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Luciane Batistella

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Fernanda Batista de Souza

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, que me permite todos os dias correr atrás dos meus sonhos e ir em busca dos meus objetivos, com muita persistência, dedicação e comprometimento.

Agradecer à minha família, que apoia todos os meus passos, que me incentiva diariamente. Agradecer principalmente aos meus pais, Nádía e Jonir, por terem me dado oportunidade a de estudar e por me mostrarem que podemos tudo, desde que lutemos para isso. Sem vocês, eu não seria nada!

Agradecer aos meus amigos que dividem comigo dos mais distintos momentos e sentimentos. Momentos de descontração, de angústia, de festa, de muito estudo, e acima de tudo, de parceria. Sem dúvidas eu não teria chegado até o fim da minha graduação sem o apoio de vocês.

Agradecer ao meu namorado Leonardo, que está sempre me incentivando a ser uma pessoa e uma profissional melhor. Pela paciência, compreensão e amor nesse período conturbado.

Agradecer especialmente à minha amiga Isabella, que desde o começo da minha graduação está comigo, que faz parte, mesmo de longe, de absolutamente todos os ramos da minha vida. À minha eterna confidente, pessoa que me ajuda em tudo, que chora comigo, que faz festa comigo, que estuda (e muito) comigo, que é a minha melhor amiga e o melhor presente que a faculdade me proporcionou.

Agradecer também à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico, que aceitou trabalhar comigo durante esse período de Iniciação Científica e TCC, que me orientou perfeitamente, por todo o suporte e conhecimento que me passou durante esses anos.

Ao Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR, campus Pato Branco, pelas análises termogravimétricas.

À todas as pessoas que passaram pela minha vida e fizeram a diferença em toda a minha trajetória acadêmica.

RESUMO

Ao longo dos anos, novas fontes de energia renováveis vêm sendo estudadas com o intuito de diversificar a matriz energética atual, composta principalmente de combustíveis fósseis, os quais impactam negativamente o meio ambiente. Nesse contexto, é possível empregar resíduos agroindustriais para a geração de energia, sendo assim produzida uma energia limpa e com uma baixa emissão de gases poluentes. Para este trabalho, avaliou-se o potencial combustível de três biomassas provenientes de uma indústria vitivinícola: engaços de uva (EU), bagaço de uva-vinificação (BUV) e bagaço de uva-graspa (BUG). A avaliação foi realizada inicialmente por meio da caracterização dos resíduos através da análise imediata, análise elementar, densidade aparente e poder calorífico. As biomassas foram submetidas à pirólise em um analisador termogravimétrico, utilizando razões de aquecimento de 5, 10, 20 e 30°C min⁻¹, até a temperatura final de pirólise de 900°C. Por meio dos dados da análise termogravimétrica foi realizada uma análise cinética da pirólise das três biomassas, determinando-se os parâmetros como a energia de ativação (E_a), por meio dos modelos isoconversionais Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), e o fator pré-exponencial, pelo método de Kissinger. Os resultados das análises de caracterização são condizentes com outras biomassas lignocelulósicas reportadas na literatura utilizadas na geração de energia *via* processos termoquímicos de conversão. As três biomassas apresentam altos valores de material volátil, indicando que terão facilidade de ignição e teor de cinzas inferior a 10%, conforme recomendado para garantir uma maior eficiência no processo. Por meio do modelo de FWO, a energia de ativação obteve valores médios de 220,00 kJ mol⁻¹ para EU, 191,53 kJ mol⁻¹ para BUV e 209,73 kJ mol⁻¹ para BUG. Para o modelo de KAS, os resultados foram semelhantes, sendo de 221,37 kJ mol⁻¹ para EU, 191,26 kJ mol⁻¹ para BUV e 210,35 kJ mol⁻¹ para BUG. Por meio destes valores, a biomassa que apresenta maior potencial para o emprego na geração de energia é a BUV, uma vez que possui o menor valor de E_a dentre as três biomassas estudadas. Além disso, os valores de fator pré-exponencial encontrados informaram que as reações de decomposição térmica das biomassas são conduzidas por meio de reações químicas simples. Avaliando as análises realizadas neste trabalho, conclui-se que as biomassas provenientes da indústria vitivinícola apresentam alto potencial no emprego de geração de energia. Esse fato contribui na própria indústria, reduzindo custos com a energia elétrica, dando um destino aos resíduos, além de empregar uma fonte para a geração de energia mais sustentável e limpa.

Palavras-chave: Pirólise; subprodutos; indústria vitivinícola; modelos isoconversionais; parâmetros cinéticos; energia renovável.

ABSTRACT

Over the years, new renewable energy sources have been studied in order to diversify the current energy matrix, composed mainly of fossil fuels, which negatively impact the environment. In this context, it is possible to use agroindustrial residues to generate energy, thus producing clean energy and low emission of pollutant gases. For this work, the fuel potential of three biomasses from a wine industry was evaluated: grape stalks (EU), grape pomace-vinification (BUV), and grape pomace-grasp (BUG). The evaluation was initially performed by characterizing the residues through proximate analysis, elemental analysis, bulk density, and calorific value. The biomasses were submitted to pyrolysis in a thermogravimetric analyzer, using heating rates of 5, 10, 20, and 30°C min⁻¹, until the final pyrolysis temperature of 900°C. Kinetic analysis of the pyrolysis of the three biomasses was performed using the thermogravimetric analysis data, determining the parameters such as activation energy (E_a) by means of the isoconversional Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) models and the pre-exponential factor by the Kissinger method. The results of the characterization analyses are consistent with other lignocellulosic biomass reported in the literature used for thermochemical processes, thus indicating a high potential in energy generation. The three biomasses present high values of volatile matter, indicating that they will have ease of ignition and ash content of less than 10%, as recommended to ensure greater efficiency in the process. Using the FWO model, the activation energy obtained average values of 220.00 kJ mol⁻¹ for EU, 191.53 kJ mol⁻¹ for BUV, and 209.73 kJ mol⁻¹ for BUG. For the KAS model, the results were similar, being 221.37 kJ mol⁻¹ for EU, 191.26 kJ mol⁻¹ for BUV and 210.35 kJ mol⁻¹ for BUG. Through these values, the biomass that presents the greatest potential for use in energy generation is BUV since it has the lowest value of E_a among the three biomasses studied. In addition, the pre-exponential factor values found gave the information that the thermal decomposition reactions of the biomasses are conducted through a simpler chemistry pathway. Based on the analyses performed in this study, it can be concluded that biomass from the wine industry has a high potential for energy production. This fact contributes to the industry itself, reducing costs with electric energy, giving a destination to the residues, besides employing a source for the generation of more sustainable and clean energy.

Keywords: Pyrolysis; by-products; wine industry; isoconversional models; kinetic parameters; renewable energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição da Matriz Energética Brasileira.....	17
Figura 2 – Processos de Conversão da Biomassa.....	18
Figura 3 – Curvas de TG e DTG	21
Figura 4 – Fluxograma detalhado da elaboração de vinho branco e vinho tinto da vitivinícola Batistella	27
Figura 5 – Biomassas preparadas.....	28
Figura 6 – Analisador Termogravimétrico	32
Figura 7 – Análise termogravimétrica com diferentes razões de aquecimento para EU	41
Figura 8 – Análise termogravimétrica com diferentes razões de aquecimento para BUV	41
Figura 9 – Análise termogravimétrica com diferentes razões de aquecimento para BUG	42
Figura 10 – Perda de massa da biomassa EU para a razão de aquecimento de 30°C min ⁻¹	45
Figura 11 – Perda de massa da biomassa BUV para a razão de aquecimento de 30°C min ⁻¹	45
Figura 12 – Perda de massa da biomassa BUG para a razão de aquecimento de 30°C min ⁻¹	46
Figura 13 – Ajustes lineares dos modelos FWO e KAS para EU	48
Figura 14 – Ajustes lineares dos modelos FWO e KAS para BUV.....	49
Figura 15 – Ajustes lineares dos modelos FWO e KAS para BUG	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais da pirólise	25
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos	25
Tabela 3 – Equações usadas no cálculo dos teores da análise imediata	30
Tabela 4 – Correlações empregadas na determinação da análise elementar	31
Tabela 5 – Correlações empregadas na determinação do poder calorífico	31
Tabela 6 – Resultados da densidade aparente para as três biomassas e referências	34
Tabela 7 – Resultado da análise imediata para as três biomassas.....	35
Tabela 8 – Resultados da análise elementar experimental e teórica	37
Tabela 9 – Resultados de poder calorífico superior e inferior	40
Tabela 10 – Dados da pirólise das três biomassas	13
Tabela 11 – Resultados Ea para os modelos FWO e KAS para EU	48
Tabela 12 – Resultados Ea para os modelos FWO e KAS para BUV.....	49
Tabela 13 – Resultados Ea para os modelos FWO e KAS para BUG	50
Tabela 14 – Resultados do fator pré-exponencial	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator Pré-Exponencial
BUG	Bagaço de uva-graspa
BUV	Bagaço de uva-vinificação
CF	Carbono fixo
CZ	Cinzas
DTG	Termogravimetria derivada
E_a	Energia de Ativação
EU	Engaços de uva
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
min	Minuto
MV	Material volátil
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RS	Rio Grande do Sul
TG	Perda de massa por termogravimetria
TGA	Analizador termogravimétrico
T_m	Temperatura de pico
U	Umidade
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
H ₂ O	Água
CO ₂	Dióxido de carbono
CH ₄	Metano
H ₂	Gás hidrogênio
CO	Monóxido de carbono
α	Conversão
m_0	Massa inicial
m_∞	Massa final
m_t	Massa instantânea
mg	Miligrama
$k(T)$	Constante de velocidade da reação
$f(\alpha)$	Reação
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura
β	Razão de aquecimento
$g(\alpha)$	Ordem da reação
K ₂ S ₂ O ₅	Metabissulfito de potássio
μm	Micrometro
b.s.	Base seca
mL	Mililitro
C	Carbono
O	Oxigênio
H	Hidrogênio

N	Nitrogênio
S	Enxofre
MJ	Megajoule
kg	Kilograma
R ²	Coeficiente de determinação
m ³	Metro cúbico
C—C	Ligações carbono-carbono
O=O	Ligações oxigênio-oxigênio
kJ	Kilojoule
H/C	Fração hidrogênio/carbono
O/C	Fração oxigênio/carbono
NO _x	Óxido de nitrogênio
SO _x	Óxido de enxofre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Matriz Energética	16
3.2	Biomassa	17
3.3	Processos Termoquímicos de Conversão da Biomassa	18
3.4	Cinética da Pirólise	20
3.5	Estado da Arte	24
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	27
4.1	Biomassas Estudadas	27
4.2	Preparação das Biomassas	28
4.3	Análises de Caracterização	29
4.3.1	Densidade Aparente	29
4.3.2	Análise Imediata	29
4.3.3	Análise Elementar	30
4.3.4	Poder Calorífico	31
4.4	Análise Termogravimétrica	32
4.5	Análise Cinética e Cálculo de Parâmetros	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Caracterização das Biomassas	34
5.1.1	Densidade Aparente	34
5.1.2	Análise Imediata	35
5.1.3	Análise Elementar	37
5.1.4	Poder Calorífico	39
5.2	Análise Termogravimétrica	40
5.3	Análise Cinética.....	47
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

O uso da energia tornou-se essencial para a população ao longo dos anos, e, atualmente, ela está presente em quase todas as ações cotidianas das pessoas. Essencialmente após a Segunda Guerra Mundial, sentiu-se a necessidade de alterar a matriz energética, a qual era composta basicamente por combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, carvão e energia nuclear) (LI; KHANAL, 2017; CARDOSO, 2012). Teve-se a percepção de que tais recursos eram finitos, e, além disso, causavam impactos negativos ao meio ambiente. Diante do exposto, outras fontes de energia vêm sendo buscadas, afim de ter uma maior disponibilidade energética e ainda contribuir na redução desses impactos. Dentre as fontes renováveis mais utilizadas, destacam-se: energia solar, energia eólica e energia proveniente de biomassas, a qual faz parte do escopo deste trabalho (MAUAD et. al., 2017).

A biomassa pode ser definida como um resíduo orgânico, não-fóssil e biodegradável, que atua na geração de energia e auxilia na redução da emissão de gases de efeito estufa (UNFCCC, 2005). Mundialmente, a biomassa é considerada a fonte renovável com maior potencial para utilização no futuro, pelo fato de se usar até mesmo rejeitos para a conversão energética (MAUAD et. al., 2017).

No Brasil, a produção de uvas e seus derivados é vasta (1.455.705 toneladas no ano de 2019), especialmente na região Sul do país, sendo que é destinado quase que 50% desse valor à produção de vinho, sucos e derivados (DIAS; REIS, 2019). Com a vasta produção, há também a extensa quantidade de resíduos gerados. Os estudos acerca do reaproveitamento dos resíduos ainda são falhos, gerando problemas ambientais e até mesmo econômicos no descarte correto destes resíduos agroindustriais. O principal resíduo gerado nas indústrias vitivinícolas é o bagaço de uva (composto por casca, engaços e sementes) (DANTAS et. al., 2008). Estima-se que o bagaço de uva possui em média 20% do peso original das uvas (FERREIRA et. al., 2012).

Considerando a ausência de dados cinéticos para os resíduos de indústrias vitivinícolas, torna-se difícil o realojamento desses resíduos no processo, e também no projeto dos equipamentos industriais. Visando isso, uma alternativa para o seu aproveitamento é fazer a conversão energética dessas biomassas, almejando o uso

na própria indústria, reduzindo custos com energia elétrica, bem como, dando um destino sustentável a esses resíduos.

Nesse contexto, neste trabalho, foram utilizados três resíduos e/ou subprodutos provenientes de uma indústria vitivinícola da cidade de Barão de Cotegipe/RS, conhecidos por: engaços da uva, biomassa composta basicamente por galhos de uva; bagaço de uva-vinificação, retirado após o processo de fermentação do vinho; e, bagaço de uva-graspa, subproduto da fabricação do vinho que passa ainda por um processo de fervura no alambique. Atualmente, as indústrias encaram que todos os resíduos gerados podem, e devem, ter um destino adequado, e, portando, tais resíduos são encarados e nomeados de subprodutos. Nesse sentido, neste trabalho, os termos “resíduos” e “subprodutos” são utilizados indistintamente.

A conversão da energia proveniente de biomassas residuais pode ser realizada de forma termoquímica, bioquímica ou química. No presente trabalho, a rota de interesse é a termoquímica, a qual utiliza calor para a transformação da biomassa em energia, e é composta principalmente de três processos: combustão, gaseificação e pirólise. A pirólise ganha um destaque na rota termoquímica pela geração dos seus produtos: *char* (carvão), bio-óleo e gás combustível. O processo ocorre em atmosfera inerte e em temperaturas inferiores às da combustão (300-900°C) (DOMENICO, 2020).

Independente de qual seja o sistema de conversão a ser escolhido, é de extrema necessidade que se conheça as propriedades da biomassa. Considerando isso, as análises de caracterização são realizadas com o objetivo de determinar os principais constituintes dos subprodutos. Ainda, de forma com que seja previsto o comportamento da biomassa durante a pirólise, é realizada uma análise cinética. Para que os parâmetros cinéticos sejam determinados, inicialmente, é feita a análise termogravimétrica, afim de avaliar a perda de massa em função do tempo e da temperatura de reação. A partir disso, parâmetros como a conversão, a energia de ativação e o fator pré-exponencial são encontrados, sendo estes de suma importância no projeto e dimensionamento de equipamentos de pirólise. Nesse trabalho, a determinação das propriedades das três biomassas, juntamente com os dados cinéticos fundamentais do processo de pirólise, são utilizados para avaliar o potencial combustível das mesmas, objetivando seu emprego na geração de energia renovável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é efetuar a caracterização físico-química e a pirólise de três subprodutos provenientes de uma indústria vitivinícola, determinando seus parâmetros cinéticos, com o intuito de avaliar o potencial destas biomassas na geração de energia renovável.

2.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos, pode-se citar:

- Efetuar a caracterização das três biomassas pelas análises de densidade aparente (experimental), análise imediata (experimental), análise elementar (experimental e teórica) e poder calorífico superior e inferior (teórico);
- Realizar a pirólise não-isotérmica, em etapa única, dos três subprodutos da vitivinícola em um analisador termogravimético, em quatro razões de aquecimento, investigando as temperaturas de decomposição dos compostos lignocelulósicos;
- Determinar a energia de ativação do processo de pirólise a partir dos modelos isoconvercionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS);
- Determinar o fator pré-exponencial pelo método de Kissinger para cada uma das três amostras;
- Avaliar o potencial das biomassas estudadas para a geração de energia renovável.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matriz Energética

A revolução industrial, em meados do século XVIII, causou grandes transformações na sociedade em diversos aspectos, inclusive no setor energético. Com o desenvolvimento industrial, e consequente aumento da demanda energética, começou-se a perceber os efeitos do uso desenfreado dos recursos naturais e combustíveis fósseis. Além da percepção de que esses recursos eram finitos, deu-se início as legislações ambientais com foco na preservação do meio ambiente, a fim de controlar o aquecimento global e as emissões de carbono (CARDOSO, 2012).

Após a Segunda Guerra Mundial, ocorreu a crise do petróleo, com a diminuição da oferta deste combustível. Devido ao exposto, houve a necessidade de se explorar outros meios energéticos, utilizando-se então recursos renováveis para a geração de energia. Destacam-se como alternativas renováveis a energia solar, energia eólica, a energia de hidrelétricas e a energia proveniente de biomassas.

A pandemia da Covid-19 causou uma queda de 5% na demanda de energia no ano de 2020. A recuperação da demanda é liderada pelas energias renováveis, em especial a energia solar, de acordo com *World Energy Outlook 2020* (IEA, 2020). Espera-se que o ano de 2021 registre o maior crescimento na demanda por energias renováveis, segundo uma análise da energia global de 2021 realizada pela *Internacional Energy Agency* (IEA, 2020). A projeção é que as energias renováveis aumentem sua participação em geração de eletricidade, atendendo quase 80% da demanda global de eletricidade durante a próxima década, ultrapassando o carvão em 2025 (IEA, 2020).

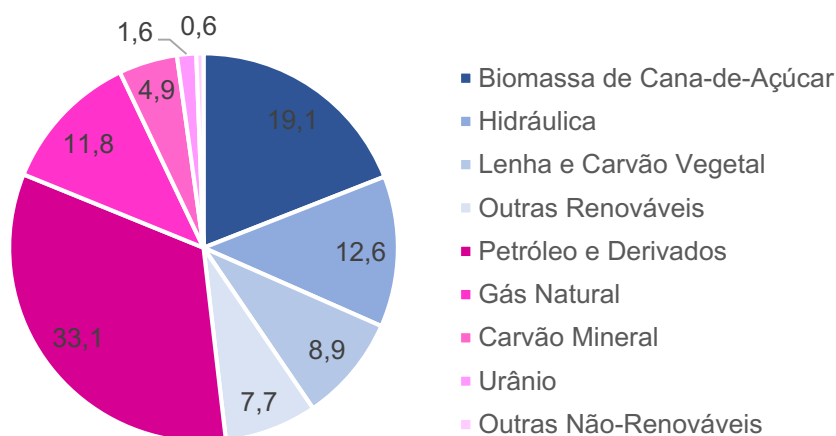
A ODS 7 (intitulada “Energia limpa e acessível”) é uma estratégia criada pela ONU a fim de garantir o acesso a fontes de energias renováveis, eficientes e não poluentes, a partir de uma preocupação mundial com a energia segura e com a preservação ambiental, considerando o fato de que a energia é fundamental para a vida cotidiana e igualmente fundamental para a produção industrial global. Dentre as mais diversas metas da estratégia, ressalta-se a meta de aumentar a participação de energias renováveis na matriz energética global, até o ano de 2030. Tal estratégia foi

adequada para a realidade brasileira, a qual já possui um grande emprego de fontes renováveis em sua matriz energética (Estratégia ODS, 2018).

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (BEN, 2021), o ano de 2020 registrou um aumento de 2,3% na participação de recursos renováveis na matriz energética brasileira, se comparado com o ano de 2019. Esse aumento foi ocasionado pelo aumento da oferta de biomassa da cana-de-açúcar e biodiesel, bem como a redução na oferta dos recursos não-renováveis, tendo como destaque o petróleo e seus derivados, com uma queda de 5,6% causada sobretudo pela pandemia da Covid-19.

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2021), o uso de energia renovável alcançou uma marca de 48,4% da oferta interna de energia no ano de 2021, sendo esta marca de 46,1% no ano anterior. Dentro dessa porcentagem, conforme ilustrado na Figura 1, encontra-se biomassa de cana-de-açúcar (19,1%), hidráulica (12,6%), lenha e carvão vegetal (8,9%), e outras fontes renováveis (7,7%) (lixívia, biodiesel, outras biomassas, eólica, solar).

Figura 1 – Distribuição da Matriz Energética Brasileira



Fonte: Adaptado de BEN (2021)

3.2 Biomassa

A biomassa é definida como um recurso renovável, biodegradável e não-fóssil, e é constituída de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, além de resíduos agrícolas, florestais, industriais e domésticos (UNFCCC, 2005). A biomassa

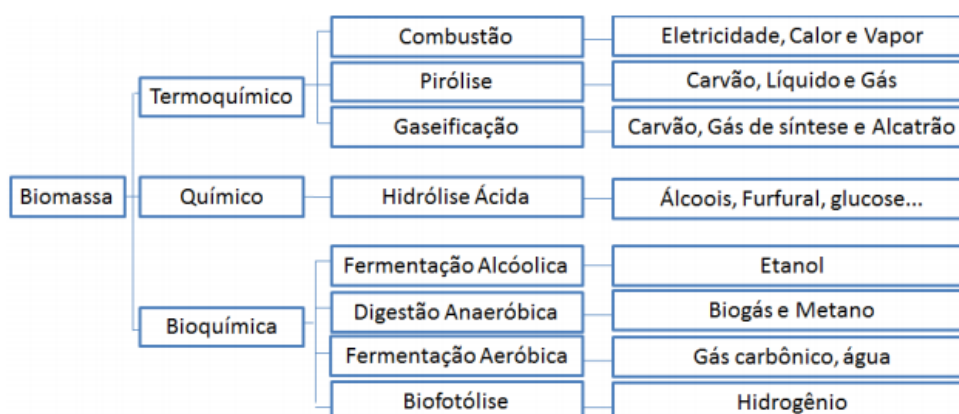
de origem vegetal possui em sua composição fibras vegetais, tais como celulose, hemicelulose e lignina, e seus teores variam de acordo com o tipo de biomassa utilizada (BRIDGWATER et. al., 1999). Esses três componentes principais possuem um alto peso molecular. A outra parcela dos constituintes da biomassa é formada por extratos orgânicos (gorduras, ácidos graxos, ceras e proteínas) e materiais inorgânicos (cinzas), que por sua vez, possuem baixo peso molecular (SILVA, 2017).

A energia contida nas biomassas provém da fotossíntese, a partir da absorção da luz solar e H₂O do solo, liberando CO₂. Essa energia é recuperada por meio de processos termoquímicos, biológicos ou físico-químicos (LOPES, 2016). O uso da biomassa como fonte de energia é explicado pelo seu baixo custo, abundância, e alta capacidade de conversão energética. Ainda, contribui positivamente para a diminuição da emissão de CO₂, e consequente diminuição do efeito estufa (SILVA, 2017).

3.3 Processos Termoquímicos de Conversão da Biomassa

A obtenção da energia proveniente das biomassas pode ser realizada por diversos métodos. A Figura 2 ilustra os processos mais comumente utilizados e seus produtos gerados. Dentre esses, destacam-se os processos termoquímicos como a combustão, a gaseificação, e a pirólise, a qual faz parte do escopo do presente trabalho, além da liquefação e torrefação (LOPES, 2016).

Figura 2 – Processos de Conversão da Biomassa

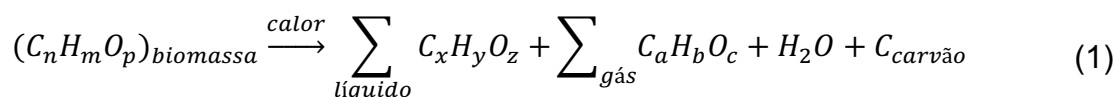


Fonte: Braz (2014)

A combustão é o processo de conversão de energia mais antigo e mais amplamente utilizado, correspondendo a 97% da bioenergia produzida no mundo

(DEMIRBAS, 2004). Ele ocorre por meio de reações exotérmicas na presença de oxigênio, combustível (hidrocarboneto da biomassa) e calor, gerando CO₂, água e a liberação de calor (BATISTELLA et. al., 2015). A gaseificação, por sua vez, ocorre pela oxidação parcial de combustíveis, em atmosfera parcialmente oxidante, gerando como produto um gás de síntese (formado por CH₄, CO₂ e H₂) que servirá como matéria-prima para a geração de calor, eletricidade ou produção de combustíveis líquidos (LOPES, 2016; DOMENICO et. al., 2018).

A pirólise é um processo de conversão térmica que ocorre por meio da quebra das macromoléculas (celulose, hemicelulose e lignina) gerando produtos sólidos (*char* ou *biochar*), uma fase líquida (bio-óleo) e gases (H₂, CO, CO₂, CH₄ e hidrocarbonetos). O processo se sucede na ausência de agentes oxidantes, ou em quantidades inferiores às utilizadas na gaseificação, e é geralmente realizado em atmosfera de nitrogênio, hélio ou hidrogênio (SINGH et. al., 2016). A equação química que descreve o processo de transformação da biomassa por meio da pirólise é exibida através da Equação 1 (BASU, 2013):



O principal produto obtido da pirólise, o *char* ou carvão, possui alto teor de carbono fixo (em torno de 75%), sua densidade energética é quase duas vezes maior do que a biomassa *in natura* e queima em temperaturas muito superiores. Por esses motivos, pode ser utilizado diretamente como combustível (HORST, 2013; TAVARES, 2016). Para que se favoreça um produto em detrimento do outro, condições como razão de aquecimento, temperatura, propriedades da biomassa, entre outros fatores devem ser avaliados (TAVARES, 2016).

Perante o exposto, a pirólise pode ser classificada em lenta e rápida, de acordo com sua razão de aquecimento (temperatura em função do tempo). A pirólise é considerada lenta quando apresenta baixas razões de aquecimento e o tempo de residência dos gases no processo é alto. Por conta disso, é favorecida a produção de carvão (*char*). Quando a razão de aquecimento é alta, e o tempo de residência dos gases na zona de pirólise é baixo, ocorre a pirólise rápida, a qual obtém um alto rendimento de bio-óleo (DEMIRBAS, 2001).

Em relação aos efeitos das condições experimentais no processo da pirólise, podem ser citadas, ainda, outras variáveis que interferem, como o diâmetro de partícula, massa de biomassa e composição da atmosfera reagente. A razão de aquecimento, por exemplo, promove um deslocamento da perda de massa na pirólise para temperaturas mais altas, isso devido ao menor tempo de residência (ou exposição) da amostra na zona de aquecimento. Com isso, a amostra precisa atingir maiores temperaturas para a sua decomposição (MEHRABIAN; SCHARLER; OBERNBERGER, 2012). Outro parâmetro que influencia no processo é o diâmetro de partícula, já que um tamanho reduzido minimiza variações experimentais, diminuindo também o erro propagado no cálculo dos parâmetros cinéticos. Por fim, partículas pequenas, juntamente com uma pequena massa de biomassa (utilizada nos experimentos), contribuem para a diminuição da resistência à difusão dos compostos gasosos (SILVA, 2017). Na prática, a cinética reacional deve ser determinada na ausência de efeitos difusionais, tanto à transferência de massa, quanto à transferência de calor.

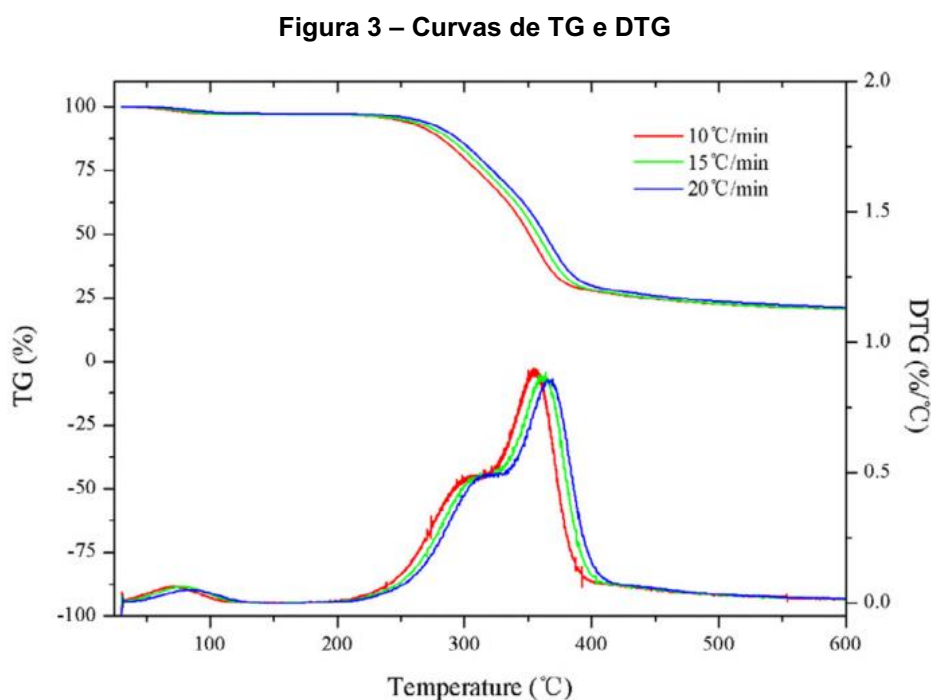
3.4 Cinética da Pirólise

O estudo da cinética da pirólise tem como principal objetivo o conhecimento do mecanismo das reações químicas envolvidas no processo. Dessa forma, é possível prever o comportamento das reações, estimar os parâmetros cinéticos, e a partir disso determinar qual será o modelo de reação. Ao fim, espera-se encontrar a lei de velocidade, ou ainda, uma equação que poderá ser aplicada a reações em diferentes condições de operação, e assim dimensionar/projetar o reator, bem como otimizar o processo. Os parâmetros cinéticos mais significativos são a Energia de Ativação (E_a) e o Fator Pré-Exponencial (A ou k_0). A E_a é definida como a energia necessária para que os reagentes se transformem em produtos. Por sua vez, o A é um parâmetro que contabiliza a probabilidade das moléculas se chocarem e se transformarem em produtos de maneira eficaz (FOGLER, 2009).

Para realizar o estudo cinético da pirólise, inicialmente, avalia-se a perda de massa da biomassa em função do tempo e da temperatura em experimentos em laboratório. O equipamento mais utilizado para tal é o analisador termogravimétrico (TGA), o qual mensura a perda de massa por termogravimetria (TG) em processos isotérmicos (mudança de peso avaliada em relação ao tempo) e não-isotérmicos

(mudança de peso avaliada em relação à temperatura). Ainda, partir da primeira derivada da massa em relação ao tempo, ou temperatura, tem-se a termogravimetria derivada (DTG), a qual apresenta as taxas de decomposição por meio de picos de perda de massa.

A Figura 3 ilustra as etapas de perda de massa (TG e DTG) de um processo de pirólise utilizando bamboo. A análise foi realizada em atmosfera inerte, com taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C min⁻¹. A partir das curvas, pode-se notar a perda de umidade da amostra próximo a 120°C e, entre 250 e 350°C, ocorre a volatilização dos compostos orgânicos. Ainda, observa-se o avanço das curvas de perda de massa com o aumento da razão de aquecimento (conforme já descrito). Se o processo fosse dividido por componentes, seria esperado que o pico em torno de 300°C fosse da hemicelulose, enquanto que o de 350°C fosse a decomposição da celulose (juntamente com a da lignina) (WU et. al., 2018).



Fonte: Wu et. al. (2018)

Após a análise de TG/DTG, dá-se início ao tratamento dos dados, constituindo a análise cinética do processo de pirólise. O grau de conversão (α) (variando entre 0 e 1) para uma reação heterogênea gás-sólido é dado pela Equação 2.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

na qual m_0 , m_∞ e m_t são, respectivamente, massa inicial, massa final e massa instantânea da biomassa (geralmente dadas em mg). A partir disso, pode-se determinar a razão de conversão (Equação 3), que leva em consideração parâmetros como a constante de velocidade da reação ($k(T)$) e a função que descreve a reação ($f(\alpha)$). Ainda, $k(T)$ é determinada por meio da correlação de *Arrhenius* (Equação 4). Unindo a Equação 4 e a Equação 2, obtém-se a Equação 5 (FOGLER, 2009):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

onde E_a (kJ mol⁻¹) é a energia de ativação, A (min⁻¹) é o fator pré-exponencial, R (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) é a constante dos gases ideais e T (K) é a temperatura de reação.

Os parâmetros cinéticos são comumente calculados a partir de modelos matemáticos. Há dois grandes grupos para o estudo da cinética não-isotérmica: o modelo de ajuste (*model-fitting*) e o modelo livre (*model-free*). O modelo de ajuste considera o processo num único estágio, ou seja, leva em conta que a E_a , A e $f(\alpha)$ permanecem constantes durante todo o experimento, além de considerar uma única razão de aquecimento. Em contrapartida, o modelo livre, ou isoconversional, necessita de diversas curvas cinéticas, com diversas razões de aquecimento. Dessa forma, a energia de ativação é estimada para cada ponto de conversão, não sendo necessário conhecimento prévio sobre o modelo de reação ou fator pré-exponencial (SILVA, 2017).

A equação geral que descreve a análise termogravimétrica não-isotérmica, conduzida a diferentes razões de aquecimento constantes ($dT/dt = \beta$) é dada pela Equação 6 (obtida a partir da Equação 5). Fazendo a integração da Equação 6, e aplicando seus limites, obtém-se a Equação 7 (MUMBACH et. al., 2020):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Diferentes modelos matemáticos foram propostos para resolver a integral da Equação 7 (a qual não possui solução analítica) e determinar então a cinética da pirólise. Dentre os modelos isoconversionais, há alguns modelos (diferenciais, integrais ou aproximados) encontrados na literatura, que visam calcular a E_a . Destacam-se: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) utilizados neste trabalho. O modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é um método isoconversional integral baseado na aproximação de Doyle (DOYLE, 1962). O modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) utiliza como método a aproximação de Murray e White (MURRAY, J. WHITE, 1955 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018).

No modelo de FWO (Equação 8), a E_a (para cada biomassa, e em cada razão de aquecimento) é encontrada por meio do coeficiente angular de $\log(\beta)$ versus $1/T$, considerando que o termo $\log(AE_a/R) - \log(g(\alpha)) - 2,315$ é constante. Já no modelo de KAS, E_a é dada pelo coeficiente angular da reta, quando plota-se $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Seguindo a norma ASTM E698-18 (ASTM, 2013), obtém-se o A de acordo com o método de Kissinger, descrito pela Equação 10 levando em consideração que a reação seja de primeira ordem, ou seja, $g(\alpha) = -1$. Fazendo rearranjos na Equação 10, têm-se a Equação 11 a qual conta com T_m que é a temperatura de pico (máximo) observada na curva DTG (VYAZOVKIN et. al., 2011).

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{-AR}{E_a} g(\alpha) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (10)$$

$$A = \frac{\beta E_a}{RT_m^2} e^{\frac{E_a}{RT_m}} \quad (11)$$

3.5 Estado da Arte

Nesta seção, serão apresentadas algumas referências reportadas da literatura, com o objetivo principal de fazer uma comparação com os dados encontrados neste trabalho. Tais referências realizaram o processo de pirólise não-isotérmica para biomassas lignocelulósicas e avaliaram a cinética reacional a partir de experimentos de termogravimetria.

Na Tabela 1 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos procedimentos de pirólise. É importante ressaltar que as condições experimentais escolhidas visam diminuir quaisquer resistências às transferências (de massa ou calor) que possam influenciar na velocidade de reação, ou seja, diminuir ela. Pode-se notar que é utilizada uma quantidade de massa muito pequena, isso porque, um maior leito de partículas sólidas pode prejudicar a transferência de massa, seja do gás reagente até o sólido, ou dos produtos gasosos para a fase gás. O uso de uma massa próxima de 10mg é geralmente preferível a fim de evitar problemas acerca da não uniformidade da amostra na decomposição e formação de um gradiente de temperatura (SILVA, 2017).

As razões de aquecimento empregadas em processos de pirólise não ultrapassam $100^\circ\text{C min}^{-1}$, para que não se tenha problemas em relação a transferência de calor na amostra e no forno. Elevadas taxas de aquecimento implicam em graves gradientes térmicos (ZANATTA, 2012). Em relação ao diâmetro de partícula, Silva (2017) analisou a variação causada quando este é aumentado, e concluiu que há uma menor resistência a difusão quando se utiliza de diâmetros de partículas menores. Em relação ao fluxo de N_2 , a maioria dos trabalhos adotaram fluxos entre 50 mL min^{-1} e 100 mL min^{-1} , e tais não relataram problemas acerca de resistências à difusão externa.

Tabela 1 – Condições experimentais da pirólise

Biomassa	m_0 (mg)	d_p (μm)	Taxa de aq. ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Fluxo de N_2 ($\text{mL}.\text{min}^{-1}$)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	10	<63	5, 10, 20, 30	100	SILVA, 2017
Casca de Amendoim	10	<90	10	100	BRAZ, 2014
Bagaço de Malte	10	<300	10, 15, 25, 40	50	MARCHESE, 2019
Casca de Castanha de Caju	10	<149	5, 10, 20, 30	100	SILVA et. al., 2020
Casca de Cacau	40	<150	20	40	MUMBACH et. al., 2020
Capim Elefante	10	<900	5, 10, 15, 25, 50	50	COLLAZZO et. al., 2017
Galhos de <i>Acacia mearnsii</i>	5,3	600	5, 10, 15, 20, 30, 50	50	RIEGEL et. al., 2008
Casca de Arroz	20	180-250	5, 10, 15	50	KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020

Fonte: Autoria Própria (2021)

A efeitos de comparação com os resultados encontrados no presente trabalho, a Tabela 2 contém alguns modelos matemáticos comumente utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos, bem como a biomassa empregada e os resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial. Deve-se atentar que os modelos utilizados nesta pesquisa foram escolhidos com base na literatura, a fim de se obter os melhores resultados possíveis.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos

Biomassa	Modelo (E_a)	E_a (kJ mol^{-1})	Modelo (A)	A	Referência
Bagaço de cana-de- açúcar	FWO, KAS	152,80 – 167,26 / 151,74 – 167,19	Friedman, FWO, KAS	$2,22.10^{13}$ / $8,84.10^{12}$ / $6,55.10^{12}$	SILVA, 2017
Casca de Castanha de Caju	FWO, KAS, STK	107,80 / 103,70 / 104,20	Efeito de Compensação	$2,68.10^9$	SILVA et. al., 2020
Casca de Cacau	Vyazovkin	104,56 – 201,42	Efeito de Compensação, Kissinger	$2,56.10^{11}$ - $8,66.10^{16}$ / $2,74.10^{11}$ - $2,26.10^{16}$	MUMBACH et. al., 2020
Capim Elefante	KAS, FWO	183,80	KAS, FWO	$8,7.10^6$ – $2,6.10^8$	COLLAZZO et. al., 2017

Biomassa	Modelo (E _a)	E _a (kJ mol ⁻¹)	Modelo (A)	A	Referência
Casca de Arroz	FWO, KAS, STK	219,67 / 222,18 / 222,19	FWO, KAS, STK	2,13.10 ¹² – 1,89.10 ¹⁸ / 3,43.10 ¹² – 6,05.10 ¹⁹ / 3,62.10 ¹² – 6,58.10 ¹⁹	KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020
Casca de Pinhão	FWO, KAS, STK	170,29 – 260,40 / 160,79 – 255,32 / 161,52 – 256,06	Kissinger	3,30.10 ¹⁷	RIBEIRO, 2021

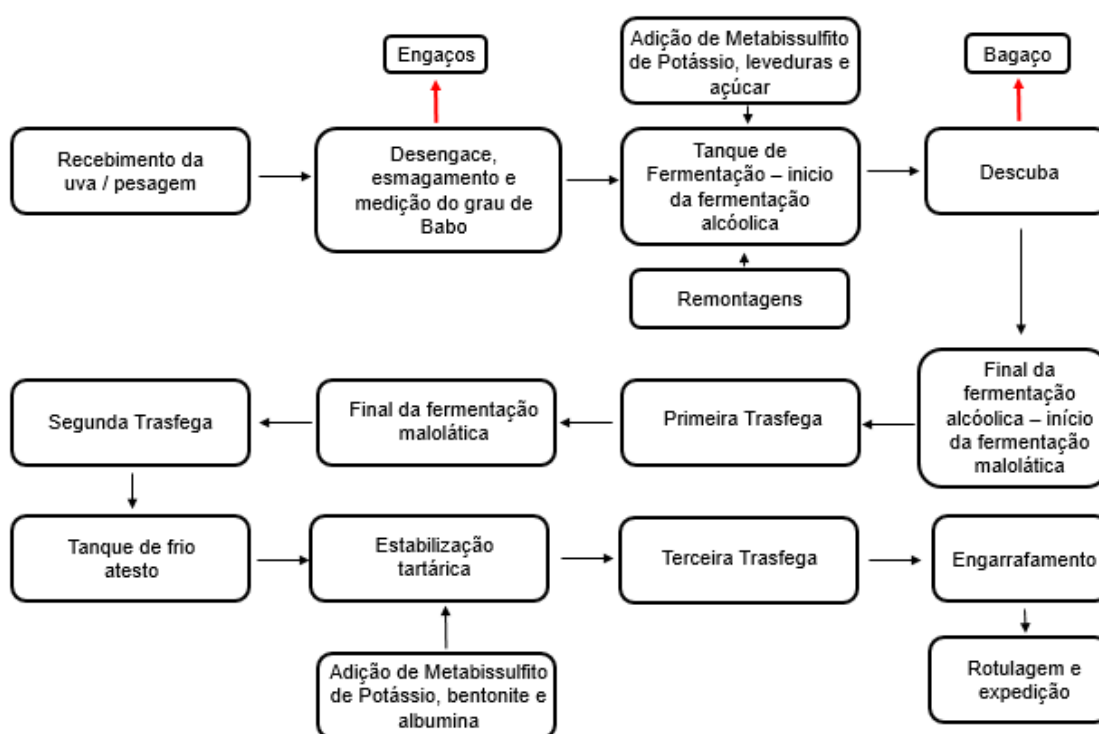
Fonte: Autoria Própria (2021)

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Biomassas Estudadas

As biomassas utilizadas neste trabalho são oriundas de uma vitivinícola familiar localizada na cidade de Barão do Cotegipe/RS (-27.6095, -52.3862), sendo elas: engaços de uva (EU, safra 2019/2020), bagaço de uva-vinificação (BUV) e bagaço de uva-graspa (BUG). Na Figura 4 é mostrado um fluxograma de todo o processo de vinificação empregado nesta indústria. Nele, são demarcados os locais em que são retirados os engaços de uva e o bagaço.

Figura 4 – Fluxograma detalhado da elaboração de vinho branco e vinho tinto da vitivinícola Batistella



Fonte: Vinhos Batistella LTDA (2021, p. 18)

A biomassa engaços de uva é composta pelos engaços, retirados na etapa de desengace e esmagamento. Como é possível observar no fluxograma, esta biomassa é considerada *in natura*, uma vez que não participa do processo de fermentação. Ainda, é uma biomassa lenhosa, se assemelhando com madeira.

A biomassa bagaço de uva-vinificação é a biomassa retirada após o processo de fabricação do vinho, ou seja, após a fermentação (flecha vermelha na Figura 4 indica a retirada do bagaço). No processo de vinificação, a uva recebeu leveduras do gênero *Saccharomyces*, metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) e açúcar. A fermentação foi realizada com as cascas e sementes da uva.

Por fim, a biomassa bagaço de uva-graspa é proveniente da fabricação da graspa, feita a partir do bagaço do processo de vinificação. O bagaço (BUV) é adicionado no alambique juntamente com água para ser destilado. O alambique possui uma cama de palha de trigo, para evitar que o bagaço seja queimado durante o processo de fervura. Essa cama é considerada inerte para o sabor da graspa, mas pode influenciar no teor extrativos. O processo se dá somente pela fervura dessa mistura até aproximadamente a temperatura de 100°C. Ao final, tem-se o bagaço BUG.

4.2 Preparação das Biomassas

Após a coleta das amostras, as mesmas passaram por uma etapa de pré-secagem em uma estufa de circulação a uma temperatura de 105°C por algumas horas (SOLAB, SL 100/480, Brasil). Na sequência, as amostras foram moídas e peneiradas em peneiras da série Tyler, resultando em partículas de tamanho inferior à 250µm. Por fim, foram armazenadas em frascos fechados na ausência de ar para as análises subsequentes. As biomassas preparadas são mostradas na Figura 5.

Figura 5 – Biomassas preparadas



(a) Engaços de uva

(b) Bagaço de uva-vinificação



(c) Bagaço de uva-graspa

Fonte: Autoria Própria (2021)

4.3 Análises de Caracterização

Neste trabalho, foram realizadas algumas análises para a caracterização das biomassas, sendo: densidade aparente, análise imediata, análise elementar e poder calorífico (superior e inferior).

4.3.1 Densidade Aparente

A densidade aparente foi determinada em base seca (b.s.), de acordo com a norma padrão ASTM E873-82 (ASTM, 2013), utilizando uma proveta graduada de 5mL e balança analítica. O ensaio foi feito pela introdução de uma quantidade de amostra até a marca de 1mL da proveta, sendo esta então pesada para determinação da massa. A densidade foi calculada pela relação massa/volume. O processo foi repetido 5 vezes para cada uma das biomassas.

4.3.2 Análise Imediata

A análise imediata tem por objetivo determinar teores de umidade (U), material volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) presentes na biomassa. Esta análise foi realizada em um forno mufla (Zezimaq, Brasil), seguindo as normas padrão CEN/TS 14774-1 (para U), CEN/TS 15148 (para CZ) e CEN/TS 14775 (para MV) (CENT/TS, 2005). Inicialmente, a análise do teor da umidade foi feita inserindo as amostras em

cadinhos de cerâmica no forno, a 105°C, por 2h (ou até massa constante). Para encontrar o teor de MV, as amostras já secas permaneceram na mufla, em cadinhos de cerâmica tampados, a 900°C por 7 min. Para se obter o teor de CZ, as biomassas secas permaneceram no forno por 2h a 550°C, em cápsulas de cerâmica abertas. Por fim, o carbono fixo foi obtido por diferença dos demais teores. Após cada análise, os cadinhos (ou cápsulas) de cerâmica foram transferidos a um dessecador, e então pesados em uma balança analítica. Todas as análises foram feitas em triplicata.

Tabela 3 – Equações usadas no cálculo dos teores da análise imediata

Análise	Equação	Norma
Umidade	$U = \frac{m_i - (m_f - m_c)}{m_i} \times 100$	CEN/TS 14774-1
Material Volátil	$MV = \frac{(m_i - m_f)}{(m_i - m_c)} \times 100$	CEN/TS 14775
Cinzas	$CZ = \frac{(m_f - m_c)}{(m_i - m_c)} \times 100$	CEN/TS 15148
Carbono Fixo	$CF = 100 - MV - CZ$	-

Fonte: Autoria Própria (2021)

Legenda: m_i (g) – massa inicial da amostra, m_f (g) – massa final da amostra + cadinho, m_c (g) – massa cadinho.

4.3.3 Análise Elementar

A análise elementar visa encontrar os teores dos elementos que compõem a biomassa, sendo eles: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). Tal análise foi realizada na Central Analítica, do departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um analisador elementar EA118 (Fision Instruments, Estados Unidos) e um detector padrão CHNS-O. Foi utilizada a técnica CHNS para a determinação dos teores com 11mg de amostra. Nesta análise, a amostra é colocada em recipiente de estanho, sendo este introduzido dentro de um reator de combustão vertical. É então realizada uma purga de fluxo contínuo de hélio, e aquecimento até 1020°C. Na sequência, o fluxo de hélio é enriquecido com oxigênio, ocorrendo a oxidação completa da amostra. Os gases gerados na etapa da oxidação são direcionados a um cromatógrafo, sendo então detectados e quantificados.

Ainda, a análise elementar foi realizada de forma teórica, a partir de correlações da literatura (Tabela 4), utilizando os resultados da análise imediata em base seca e

porcentagem mássica (b.s., %m/m). Teoricamente, foram encontrados os teores de C, H e O.

Tabela 4 – Correlações empregadas na determinação da análise elementar

Correlação	Equação
Parikh et. al., 2007	$C = 0,637 + 0,455MV$
	$H = 0,052CF + 0,062MV$
	$O = 0,304CF + 0,476MV$
Shen et. al., 2010	$C = 0,635CF + 0,460MV - 0,095CZ$
	$H = 0,059CF + 0,060MV + 0,010CZ$
	$O = 0,340CF + 0,469MV - 0,023CZ$

Fonte: Autoria Própria (2021)

Legenda: *MV* – Material Volátil, *CF* – Carbono Fixo, *CZ* – Cinzas.

4.3.4 Poder Calorífico

O poder calorífico nos dá informações acerca da energia química contida nas biomassas. É um indicativo do quanto de energia será liberado na forma de calor, por um processo de combustão. O poder calorífico pode ser dividido em superior, indicando o poder calorífico bruto, ou inferior, que é o poder calorífico líquido (SILVA, 2017). Essa análise foi feita de forma teórica, utilizando-se os resultados da análise imediata. Para estimar o poder calorífico superior (PCS, MJ kg⁻¹) foram utilizadas as correlações de Parikh, Channiwala & Ghosal (PARIKH et. al., 2005), Nhuchhen & Salam (NHUCHHEN et. al., 2012) e Demirbas (DEMIRBAS, 1997). Ainda, o poder calorífico inferior (PCI, MJ kg⁻¹), foi encontrado a partir do PCS e do teor de H.

Tabela 5 – Correlações empregadas na determinação do poder calorífico

Equação	Referência
$PCS = 0,3536CF + 0,1559MV - 0,0078CZ$	Parikh et. al., 2005
$PCS = 19,2880 - 0,2135 \frac{MV}{CF} + 0,0234 \frac{CF}{MV} - 1,9584 \frac{CF}{MV}$	Nhuchhen et. al., 2012
$PCS = 0,196CF + 14,119$	Demirbas, 1997
$PCI = PCS - 0,2183H$	Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J., 2016

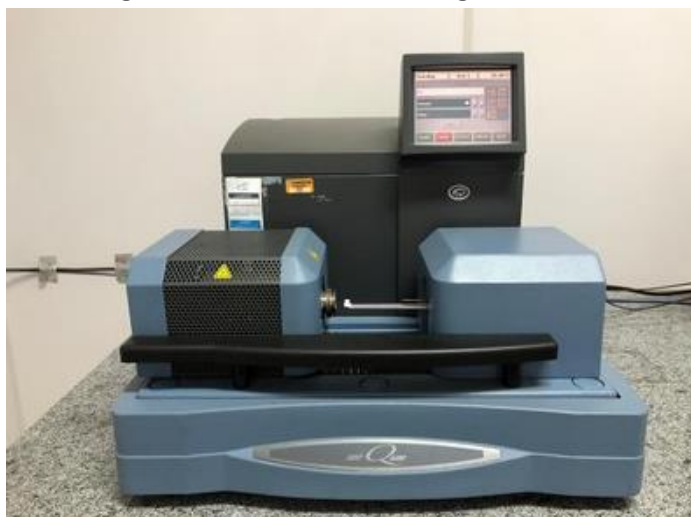
Fonte: Autoria Própria (2021)

Legenda: *PCS* – Poder Calorífico Superior, *PCI* – Poder Calorífico Inferior.

4.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas para as três amostras estudadas foram realizadas no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 (TA Instruments, Inglaterra), no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR, Campus Pato Branco. O TGA é uma termobalança que permite a pesagem da perda ou ganho de massa em função da temperatura e do tempo, sendo realizada de maneira simultânea a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e, muitas vezes, a análise de calorimetria exploratório diferencial (DSC). A Figura 6 ilustra o TGA que foi utilizado para as análises deste trabalho.

Figura 6 – Analisador Termogravimétrico



Fonte: Central da Análises – UTFPR, campus Pato Branco (2021)

Nos testes de pirólise foram utilizadas quatro razões de aquecimento (5, 10, 20, 30°C min⁻¹) e o nitrogênio como gás de arraste, a uma taxa de 100mL min⁻¹. Os testes das três amostras foram realizados em duplicata (para conferência do resultado), com uma massa inicial de 10mg de biomassa seca, até a temperatura final de 900°C. A escolha das condições experimentais foi baseada em diversos trabalhos da literatura, conforme dado nos exemplos na Tabela 2 da seção 3.5. O alto fluxo de gás, a baixa massa de amostra e as baixas razões de aquecimento foram escolhidas visando reduzir as resistências à transferência de calor e massa, garantindo assim, a cinética intrínseca das reações.

4.5 Análise Cinética e Cálculo de Parâmetros

A partir da análise termogravimétrica, foram obtidos os dados de massa, tempo e temperatura pelo *software* TA Instruments® e com eles foram gerados gráficos de TG/DTG, por meio do *software* Microsoft Excel®. Após isso, os dados de conversão e os parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e energia de ativação) foram calculados de acordo com as equações apresentadas na seção 3.4 de Revisão Bibliográfica. A conversão (α) foi obtida por meio da Equação 2. A E_a foi encontrada utilizando-se dos modelos isoconversionais integrais de FWO e KAS (Equações 8 e 9, respectivamente) e o A foi calculado a partir do método de Kissinger (Equação 11). Os modelos matemáticos foram escolhidos com base na literatura, conforme descrito na Tabela 2 da seção 3.5. Para a aplicação dos modelos, foi utilizada uma faixa de ajuste para conversão (de 10 a 90%) e para a temperatura (de acordo com a faixa de pirólise de cada amostra).

Com o objetivo de dar confiabilidade aos resultados da análise cinética, foi apresentado, juntamente com a equação da reta, o coeficiente de determinação (R^2). Este parâmetro é uma medida de ajuste de um modelo de regressão linear, variando entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 o valor do R^2 , maior é o indicativo de que este modelo se ajusta bem aos dados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Biomassas

5.1.1 Densidade Aparente

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da densidade aparente para as biomassas EU, BUV e BUG. Ainda, a tabela é complementada com dados da densidade aparente de outras biomassas lignocelulósicas reportadas da literatura, a fim de realizar uma comparação com os resultados encontrados neste presente trabalho.

Tabela 6 – Resultados da densidade aparente para as três biomassas e referências	
	Densidade aparente (kg m⁻³)
EU	394,46 ± 2,53
BUV	474,48 ± 0,62
BUG	404,20 ± 2,00
Bagaço de Cana de Açúcar (PROTÁSIO et. al., 2013)	103,94
Casca de Arroz (PROTÁSIO et. al., 2013)	232,52
Resíduos de Café (PROTÁSIO et. al., 2013)	248,90
Casca de Cacau (MUMBACH et. al., 2020)	581,24

Fonte: Autoria Própria (2021)

Na prática, para uso em processos termoquímicos de conversão, biomassas com uma alta densidade são preferíveis, com o objetivo de facilitar o transporte e armazenamento das mesmas, pois dessa forma, ocuparão uma maior massa em um menor volume. Comparando os resultados encontrados para as três biomassas deste trabalho, verifica-se que as densidades são superiores em comparação às referências, indicando um resultado positivo em relação a este aspecto considerado. E ainda, se comparado as três biomassas deste trabalho, pode-se dizer que os melhores resultados foram BUV > BUG > EU.

Por outro lado, não é desejável que as biomassas possuam uma densidade muito elevada, já que isso pode dificultar o aquecimento da amostra e reduzir a velocidade de conversão. Neste caso, verifica-se que a biomassa de casca de cacau, com densidade de 581,24 kg m⁻³ apresenta valor significativamente superior que os resíduos da uva, considerando também o erro apresentado. Logo, pode-se dizer que

as biomassas da indústria vitivinícola possuem uma densidade intermediária, dentro da faixa esperada para biomassas lignocelulósicas.

Deve-se atentar que a análise da densidade aparente encontrada neste trabalho foi realizada com a amostra já seca, moída e peneirada para que pudesse ser comparada com outros valores da literatura que seguiram os mesmos procedimentos. Porém, esta densidade pode ser influenciada pelo tamanho da partícula, alterando também os valores encontrados para biomassas *in natura* utilizadas na prática industrial.

5.1.2 Análise Imediata

Na Tabela 7 são apresentados os dados da análise imediata referente as amostras de engaços de uva (EU), bagaço de uva-vinificação (BUV) e bagaço de uva-graspa (BUG). Os teores de U deram abaixo de 10%, devido a etapa de pré-secagem realizada. Baixos teores de umidade são favoráveis para processos termoquímicos, uma vez que diminui o gasto energético associado ao processo de secagem (GARCÍA et. al., 2012). Além disso, as biomassas BUV e BUG possuem um menor teor de umidade em comparação à biomassa EU, logo, apresentam uma umidade majoritariamente superficial, que foi facilmente removida na pré-secagem. Já a EU (biomassa *in natura*) possui provavelmente uma umidade intrínseca, justificando o valor superior as demais.

Tabela 7 – Resultado da análise imediata para as três biomassas

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

Fonte: Autoria Própria (2021)

Os resultados são melhores entendidos quando comparados com outras biomassas utilizadas para o mesmo fim. Visando isso, com base no trabalho de Horst (2013), o bagaço de cana-de-açúcar, biomassa mais empregada na geração de energia, apresenta um teor de MV de 72,81%. Já a serragem de madeira contém 73,46% de MV, a casca de arroz possui 70,02% e a palha de milho 70,18%. Com base nisso, percebe-se que as biomassas deste trabalho apresentam resultados coerentes de material volátil. Ainda, as biomassas BUV e BUG apresentam valores altos de MV,

e significativamente muito próximos, de acordo com o erro encontrado. Este é um indicativo de que as biomassas terão maior facilidade de ignição, mesmo que em temperaturas mais amenas.

Ainda, segundo Protásio et. al. (2013), biomassas com maior teor de CF e menor teor de MV se caracterizam como combustíveis que queimam mais lentamente, e dessa forma, devem permanecer mais tempo no forno até sua queima completa. No entanto, altos teores de CF indicam uma maior liberação de calor em processos como a combustão. Visto isso, a biomassa que mais se encaixa nessas definições é a EU, apresentando menor teor de MV (69,32%) e maior teor de CF (24,20%), se comparado com as demais.

Em relação ao teor de cinzas, é preferível biomassas com teores baixos a fim de garantir uma maior eficiência ao processo de conversão termoquímica, uma vez que depósitos de cinzas no equipamento aumentam a resistência à transferência de calor, além de exigir uma manutenção mais frequente do mesmo (ALVES et. al., 2020). De acordo com García et. al. (2012), é adequado que biomassas possuam teor de CZ inferior a 10%, o que está de acordo com as biomassas aqui estudadas (entre 4,19% e 6,95%). Novamente comparando com o bagaço de cana-de-açúcar, o mesmo possui um teor de cinzas de 7,90%, superior aos valores encontrados neste trabalho.

Outra comparação que merece destaque é em relação aos teores de cinzas presentes em carvões minerais, amplamente utilizados para queima. Um exemplo é o carvão sub-betuminoso, estudado por Domenico et. al. (2018). Este, apresenta teores de 31% de material volátil e 32% de cinzas. Durante a queima, essa alta quantidade de cinzas liberará para a atmosfera diversos compostos tóxicos. Visto isso, e considerando também a baixa porcentagem de material volátil, conclui-se que empregar biomassas para a queima na geração de energia, além de ser mais eficaz (devido ao maior teor de MV), também trará danos significativamente reduzidos para o meio ambiente, pela baixa porcentagem de cinzas (e, baixos teores de enxofre). Isso é um fato muito importante, pela redução do impacto ambiental causado pela geração de energia, se comparado com a queima de carvão, contribuindo com um dos objetivos da ODS 7, conforme citado no item 3.1, produzindo uma energia mais limpa, sustentável e renovável.

5.1.3 Análise Elementar

A Tabela 8 apresenta os resultados da composição elementar (experimental e teórica) das três biomassas estudadas. O elemento que apresenta maior teor para as amostras é o carbono, seguido de oxigênio. Juntos, representam aproximadamente 90% da constituição para as três biomassas.

Tabela 8 – Resultados da análise elementar experimental e teórica

	Biomassa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C
EXPERIMENTAL	EU	45,43	3,73	43,28	1,08	0,98	0,71
	BUV	49,64	4,88	36,28	2,25	1,18	0,55
	BUG	50,16	5,39	37,46	2,82	1,29	0,56
PARIKH et. al., 2007	EU	46,96	5,56	40,35	-	1,42	0,64
	BUV	45,67	5,59	41,15	-	1,47	0,68
	BUG	47,50	5,72	41,91	-	1,45	0,66
SHEN et. al., 2010	EU	46,64	5,65	40,59	-	1,45	0,65
	BUV	45,34	5,63	41,12	-	1,49	0,68
	BUG	47,43	5,77	42,06	-	1,46	0,66

Fonte: Autoria Própria (2021)

Um elevado teor de carbono representa uma grande proporção de ligações químicas C—C, impactando positivamente no valor do PCS. Por sua vez, um alto teor de oxigênio tem efeito contrário, pois diminui o valor do PCS, devido ao alto valor de entalpia presente nas ligações O=O (494 kJ mol^{-1}) (ATKINS; JONES, 2006), sendo necessária mais energia para a quebra de tais ligações. Ainda, o teor de H pode estar relacionado com o teor de C, tendo em mente que ambos são constituintes de cadeias carbônicas das fibras da celulose (RIBEIRO, 2021).

Uma maior proporção de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono é o que faz com que as biomassas possuam um valor energético inferior aos carvões. Isso ocorre devido ao menor conteúdo energético das ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, do que nas ligações carbono-carbono (MCKENDRY, 2001). Além disso, quanto maior a relação H/C, mais eficiente será o processo de combustão, uma vez que será liberado menor quantidade de CO_2 durante a queima. Ao contrário, quando menor a relação O/C, maior será a eficiência do processo. Visto isso, as biomassas BUV e BUG apresentam resultados bem próximos para essas duas razões, e maior razão de H/C, bem como menor O/C do que a biomassa EU, dando uma prévia de que terão um comportamento mais satisfatório durante sua queima.

O nitrogênio apresentou um teor elevado, se comparado com outras biomassas lignocelulósicas. Os teores de N de trabalhos reportados da literatura apresentam valores entre 0,36% (bagaço de cana-de-açúcar, SILVA, 2017), 0,69% (casca de pinhão, RIBEIRO, 2021), 1,77% (casca de café, LIMA, 2018), 1,59% (semente de guaraná, LOPES, 2016) e 1,79% (semente de açaí, ALVES et. al., 2020). É importante mencionar que elevados teores de S e N acarretam em altas emissões tóxicas de NO_x e SO_x, uma das desvantagens dos carvões minerais em comparação às biomassas (DOMENICO et al., 2018).

Com relação ao teor de enxofre, o resultado da análise experimental não detectou a sua presença. Isso pode ter ocorrido porque o enxofre apresentou um teor abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado para a análise. Ou ainda, o S pode ter sido liberado próximo a outro componente, não sendo possível a sua identificação e quantificação.

Comparando as três biomassas estudadas, conclui-se que não há grandes discrepâncias acerca dos teores de seus elementos constituintes. O que pode ser destacado é o teor de N inferior para a biomassa EU (1,08%), sendo um fator positivo para esta amostra, conforme explicado. Ademais, observa-se que os teores de C e H para as amostras seguem a ordem crescente EU < BUV < BUG. Conforme informado, a biomassa EU é composta por galhos e não sofre nenhum tratamento físico ou químico (biomassa *in natura*). Considerando este fato, a biomassa EU pode ser comparada com serragem de madeira, a qual apresenta teor de carbono de 46,7%, O 46,3%, H 5,3%, N 1,6% e S 0,1%, segundo o trabalho de Pacioni (2017). Os resultados obtidos neste trabalho se assemelham satisfatoriamente com os resultados da literatura, havendo uma maior discrepância somente no teor de H (3,73% - EU e 5,3% - referência).

Já no caso das amostras BUV e BUG, que possuem a mesma origem, as pequenas alterações nos teores dos elementos ocorreram devido aos processos envolvidos na fabricação do vinho e da graspa, conforme mostrado no fluxograma da Figura 4.

Trabalhos que utilizaram bagaço de uva para processos termoquímicos apresentaram resultados, considerando diferentes partes da uva (pele, semente e talo), para análise elementar em uma faixa de 49,84 a 52,62% de carbono, entre 5,11 a 5,80% de hidrogênio, 38,32 a 43,53% de oxigênio, além de 1,38 a 2,20% de nitrogênio e entre 0,10 a 0,34% de enxofre (VALENTE et. al., 2015). Tais resultados

se assemelham consideravelmente com os resultados encontrados neste trabalho, indicando um padrão para bagaços de uva. Além disso, nota-se que o teor de enxofre encontrado, tanto para os bagaços de uva, quanto para a serragem de madeira, é realmente baixo, explicando o provável motivo de não ter sido detectado nesta análise.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, os teores experimentais dos elementos C, H e O são muito semelhantes aos teores teóricos calculados por meio das correlações matemáticas. Este fato é bem importante levando em consideração o custo e dificuldade em se realizar a análise elementar em laboratório.

5.1.4 Poder Calorífico

Os resultados do poder calorífico superior e inferior, obtidos de forma teórica, são apresentados na Tabela 9. Com base nestes dados, verifica-se que as biomassas deste trabalho possuem um valor (considerando a média entre as duas correlações teóricas) de PCS ($18,72 \text{ MJ kg}^{-1}$ para EU, $17,90 \text{ MJ kg}^{-1}$ para BUV e $18,49 \text{ MJ kg}^{-1}$ para BUG) e PCI ($17,91 \text{ MJ kg}^{-1}$ – EU, $16,84 \text{ MJ kg}^{-1}$ – BUV e $17,52 \text{ MJ kg}^{-1}$ – BUG) dentro da faixa esperada, considerando outras biomassas lignocelulósicas.

A título de comparação, de acordo com o trabalho de Protásio et. al. (2013), o bagaço de cana-de-açúcar apresenta valores de $18,89 \text{ MJ kg}^{-1}$ de PCS e $17,32 \text{ MJ kg}^{-1}$ de PCI, a casca de arroz possui $16,18 \text{ MJ kg}^{-1}$ de PCS e $14,61 \text{ MJ kg}^{-1}$ de PCI, e o resíduo de café possui $19,29 \text{ MJ kg}^{-1}$ de PCS e $17,71 \text{ MJ kg}^{-1}$ de PCI. De acordo com estes dados, os resultados encontrados para os subprodutos da indústria vitivinícola são altamente promissores, indicando um potencial na geração de energia a partir do aproveitamento dessas biomassas *in loco*, sendo este também um dos objetivos finais deste trabalho. Além disso, a biomassa EU apresenta valores superiores em comparação às demais, resultado este podendo ser relacionado ao maior teor de CF contido na amostra, teor que influencia positivamente o resultado do poder calorífico.

Ainda, pode-se dizer que os resultados teóricos encontrados pelas três correlações matemáticas utilizadas apresentam valores muito próximos, trazendo confiabilidade aos resultados.

Tabela 9 – Resultados de poder calorífico superior e inferior

(MJ kg ⁻¹)		Parikh et. al., 2005	Nhuchhen et. al., 2012	Demirbas, 1997	Média (MJ kg ⁻¹)
EU	PCS	19,31	18,00	18,86	18,72
	PCI	18,50	17,19	18,05	17,91
BUV	PCS	18,07	17,94	17,70	17,90
	PCI	17,00	16,88	16,64	16,84
BUG	PCS	19,15	17,99	18,33	18,49
	PCI	17,98	16,81	17,76	17,52

Fonte: Autoria Própria (2021)

5.2 Análise Termogravimétrica

Nas Figuras 7, 8 e 9 são mostrados os resultados da análise termogravimétrica das três amostras estudadas neste trabalho. Neles, há a perda de massa em função da temperatura (TG), bem como a primeira derivada da perda de massa (DTG), também em função da temperatura, para as diferentes razões de aquecimento empregadas (5, 10, 20 e 30°C min⁻¹). O primeiro apontamento a ser feito é em relação ao avanço das curvas para as regiões das altas temperaturas, a medida em que se aumenta a razão de aquecimento. Quando há uma menor razão de aquecimento, os compostos voláteis são liberados a temperaturas inferiores, uma vez que o aquecimento ocorre de forma mais uniforme no sólido, devido ao maior tempo de residência na zona de aquecimento. Além disso, quanto menor a razão de aquecimento, mais lento se dá o aquecimento do sólido, aumentando assim o processo de craqueamento das moléculas.

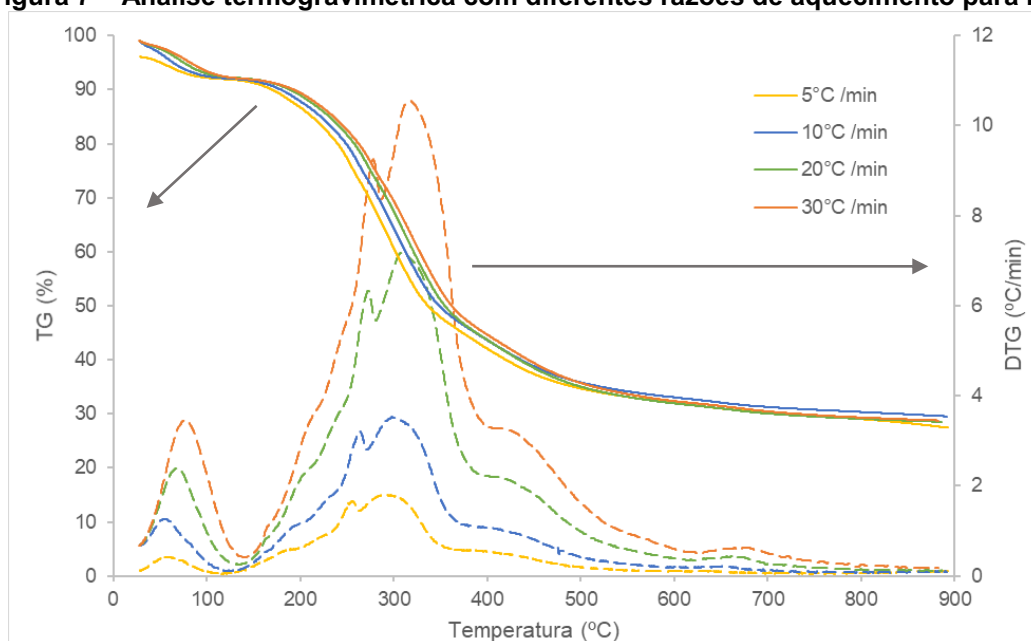
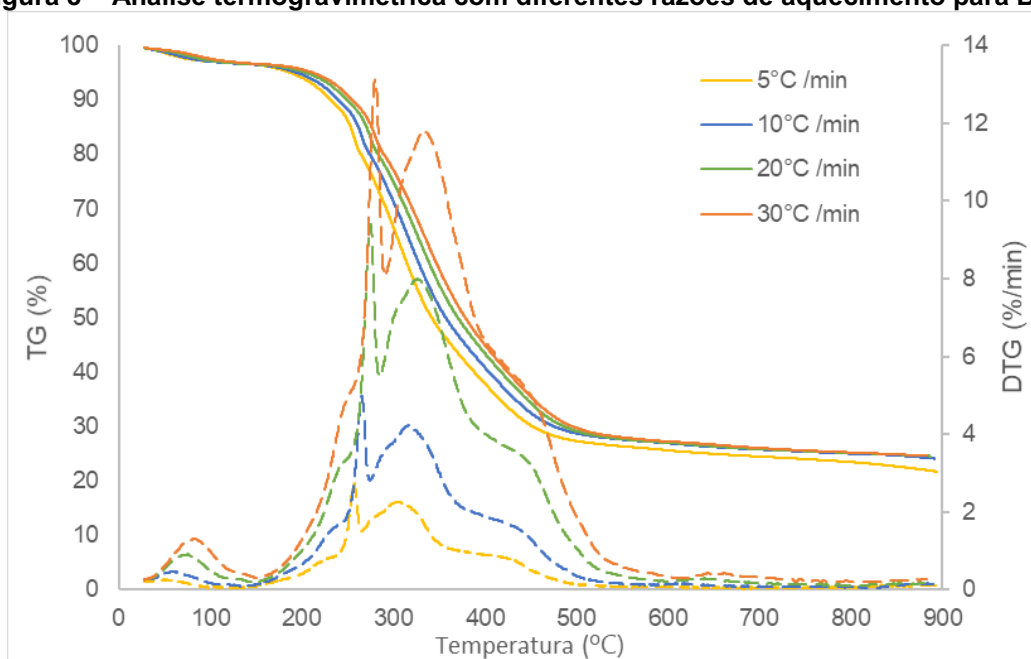
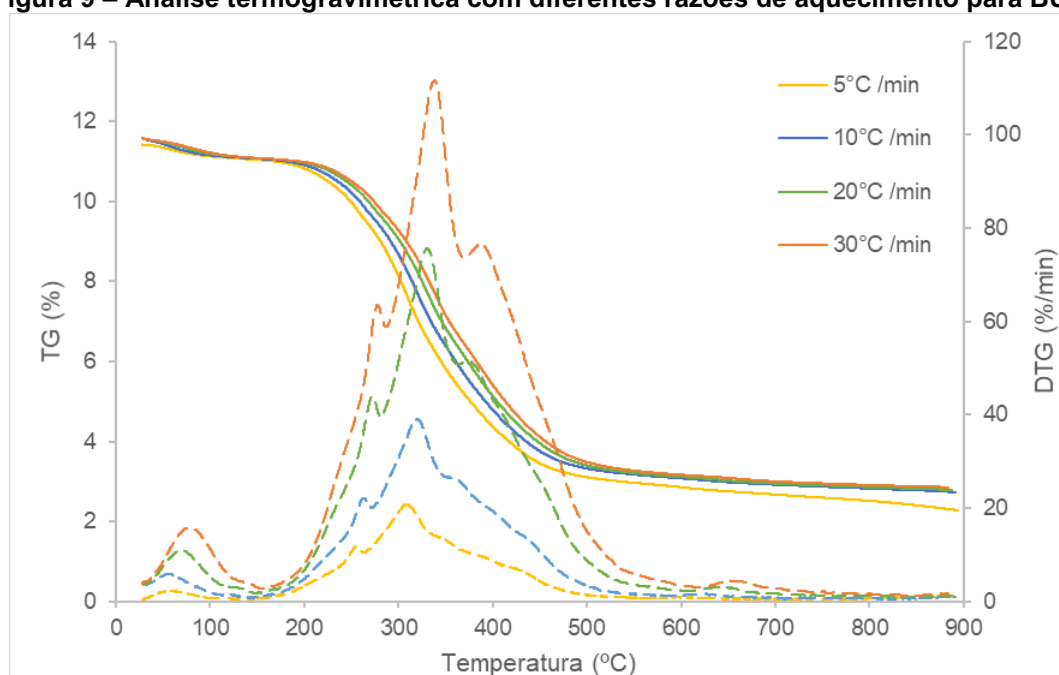
Figura 7 – Análise termogravimétrica com diferentes razões de aquecimento para EU**Fonte: Autoria Própria (2021)****Figura 8 – Análise termogravimétrica com diferentes razões de aquecimento para BUV****Fonte: Autoria Própria (2021)**

Figura 9 – Análise termogravimétrica com diferentes razões de aquecimento para BUG



Fonte: Autoria Própria (2021)

Observando as curvas de DTG para as três biomassas, observa-se também que há um aumento dos picos a medida que se aumenta a razão de aquecimento, já que há uma maior disponibilidade de energia térmica, tornando assim mais fácil a transferência de calor entre as moléculas.

Para as três biomassas estudadas, há quatro picos bem definidos nas curvas de DTG. Conforme descrito na revisão bibliográfica, cada um desses picos é caracterizado pela decomposição de algum componente das amostras. De forma generalizada, há a retirada de umidade e a decomposição dos componentes majoritários que as constitui, ou seja: celulose, hemicelulose e lignina (MUMBACH et. al., 2020; SILVA, 2017). Além disso, as curvas apresentam ombros e caudas, que também são relacionados à decomposição de componentes das biomassas, podendo ser extrativos orgânicos em temperaturas mais baixas ou lignina em temperaturas mais elevadas.

Na Tabela 10 constam os dados importantes da pirólise das três biomassas, por termogravimetria, sendo eles as temperaturas iniciais e finais de cada pico identificado nas curvas, bem como as temperaturas de pico (T_{max}) e a porcentagem da perda de massa correspondente a cada um deles.

Tabela 10 – Dados da pirólise das três biomassas

EU																			
5 (°C min ⁻¹)					10 (°C min ⁻¹)				20 (°C min ⁻¹)				30 (°C min ⁻¹)						
	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)	Perda de massa (%)			
1	30	110	82,7	4,15	25	125	83,9	7,02	25	125	94,9	6,95	30	60	48,4	7,10			
2	110	200	158,5	5,49	125	210	172,0	5,88	125	210	180,4	5,54	60	140	189,3	6,43			
3	200	260	238,6	13,29	210	265	247,4	12,65	210	290	255,8	13,31	140	300	262,6	12,37			
4	260	365	325,0	27,34	265	365	336,3	27,50	290	400	347,4	28,48	300	365	354,9	28,45			
5	365	600	464,5	13,78	365	600	475,9	12,95	400	600	483,6	12,90	365	500	489,6	12,38			
6	600	690	648,4	1,69	600	650	668,4	1,88	600	725	686,7	2,19	500	880	696,3	2,38			
Total de perda de massa (%)				65,74	Total de perda de massa (%)				67,88	Total de perda de massa (%)				69,37	Total de perda de massa (%)				69,10
BUV																			
1	25	125	76,3	2,96	25	150	88,0	3,02	25	150	101,9	3,03	25	150	52,0	3,01			
2	125	240	195,3	8,38	150	250	204,2	7,55	150	250	211,8	7,41	150	250	218,2	7,70			
3	240	260	251,5	8,44	250	265	258,9	9,03	250	275	267,6	9,52	250	300	273,0	9,38			
4	260	360	331,8	34,91	265	380	344,7	35,20	275	400	354,7	34,41	300	400	361,2	33,97			
5	360	550	451,5	18,63	380	560	465,0	17,43	400	590	478,2	18,04	400	600	485,4	18,32			
6	550	630	610,4	1,21	560	660	636,9	1,31	590	700	657,3	1,27	600	650	632,0	1,26			
Total de perda de massa (%)				74,53	Total de perda de massa (%)				73,54	Total de perda de massa (%)				73,68	Total de perda de massa (%)				73,64
BUG																			
1	25	125	84,6	3,02	25	150	87,0	4,42	25	150	99,0	4,30	25	150	110,6	4,44			
2	125	260	207,9	12,79	150	265	216,1	12,12	150	265	224,0	12,26	150	290	231,2	12,19			
3	260	340	289,4	28,12	265	350	298,3	28,02	265	360	308,4	27,40	290	360	315,8	27,26			
4	340	550	437,8	28,73	350	560	449,0	27,91	360	600	464,2	28,66	360	600	470,3	28,28			
5	550	650	619,8	1,87	560	690	641,1	1,63	600	650	663,8	1,41	600	650	677,8	1,50			
Total de perda de massa (%)				74,53	Total de perda de massa (%)				74,10	Total de perda de massa (%)				74,03	Total de perda de massa (%)				73,67

Fonte: Autoria Própria (2021)

Pode-se observar que as perdas de massa são semelhantes para as três amostras nas diferentes razões de aquecimento, em todos os picos analisados. Verifica-se que a análise possui um padrão para os picos: por exemplo, o pico 1 possui a menor perda de massa, e os picos 3 e 4 possuem as maiores perdas de massa, para todas as biomassas. Além disso, a perda de massa é independente da razão de aquecimento, uma vez que as porcentagens estão consideravelmente próximas para as diferentes razões.

Apesar da perda de massa ser independente da razão de aquecimento, é possível identificar que há o aumento das temperaturas a medida em que a razão aumenta, conforme o esperado, configurando uma temperatura de pico (T_{max}) deslocada para frente (ou seja, que avança no gráfico).

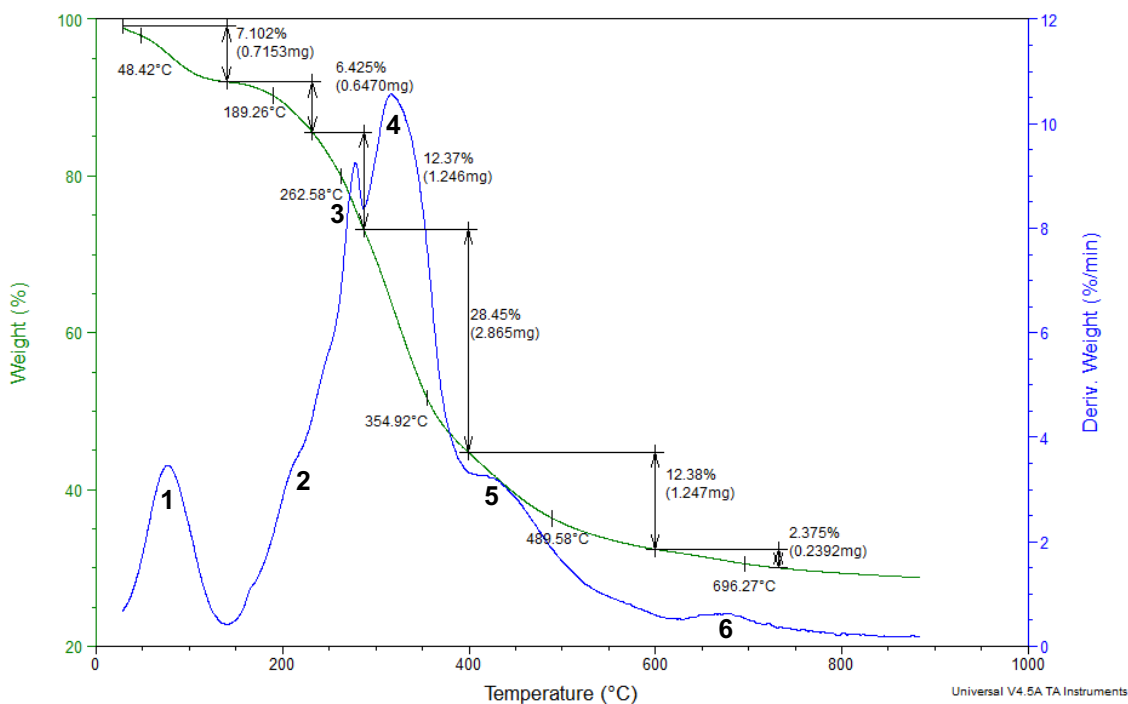
Para exemplificação dos dados apresentados na Tabela 10 são mostrados nas Figuras 10, 11 e 12 as perdas de massa de cada pico, bem como suas temperaturas de pico para as três diferentes biomassas, na razão de aquecimento de $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Essas figuras foram capturas de tela retiradas do *software* utilizado na análise termogravimétrica (TA Instruments). Nele, observa-se o pico da TG (eixo y primário) e da DTG (eixo y secundário), ambos em função da temperatura.

O total de perda de massa para a biomassa EU foi de 65,88%, considerando a média das diferentes razões de aquecimento, em base seca (ou seja, o valor foi recalculado excluindo-se a umidade extra encontrada no experimento). A perda de massa durante a pirólise é relacionada com o teor de material volátil que constitui as amostras, uma vez que, durante o processo, ocorre apenas a desvolatilização da biomassa na presença de atmosfera inerte. Esse valor (65,88%) é compatível com o resultado de MV encontrado na análise imediata para a biomassa EU (69,32%), indicativo de que a análise foi realizada corretamente.

Da mesma forma, a média das perdas de massa para a biomassa BUV foi de 73,04%. Ao retomar o resultado da análise imediata para esta amostra, verificou-se uma porcentagem de material volátil de 74,76%. Logo, o teor de voláteis liberados na pirólise também foi semelhante ao teor de voláteis da caracterização desta amostra. Por fim, a biomassa BUG apresentou um total de perda de massa de 72,99% e teor de material volátil de 74,31%, confirmando que a perda de massa na pirólise está somente relacionada com a porcentagem de voláteis. Com isso, comprova-se o fato de que as biomassas BUV e BUG possuem teores de material volátil muito próximos, e maiores do que a biomassa EU. Ainda, é importante mencionar que, se fosse

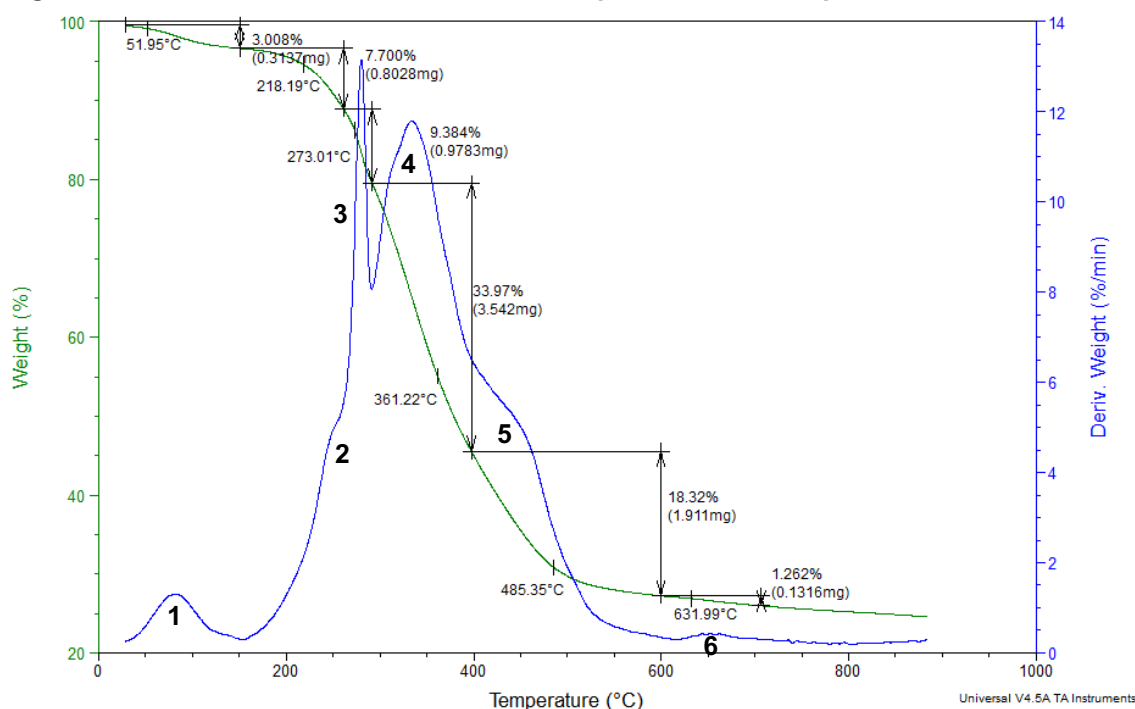
contabilizada a perda de massa até a temperatura final de pirólise (900°C) para três biomassas, esta teria um valor mais próximo ainda dos voláteis encontrados pela análise imediata.

Figura 10 – Perda de massa da biomassa EU para a razão de aquecimento de 30°C min⁻¹



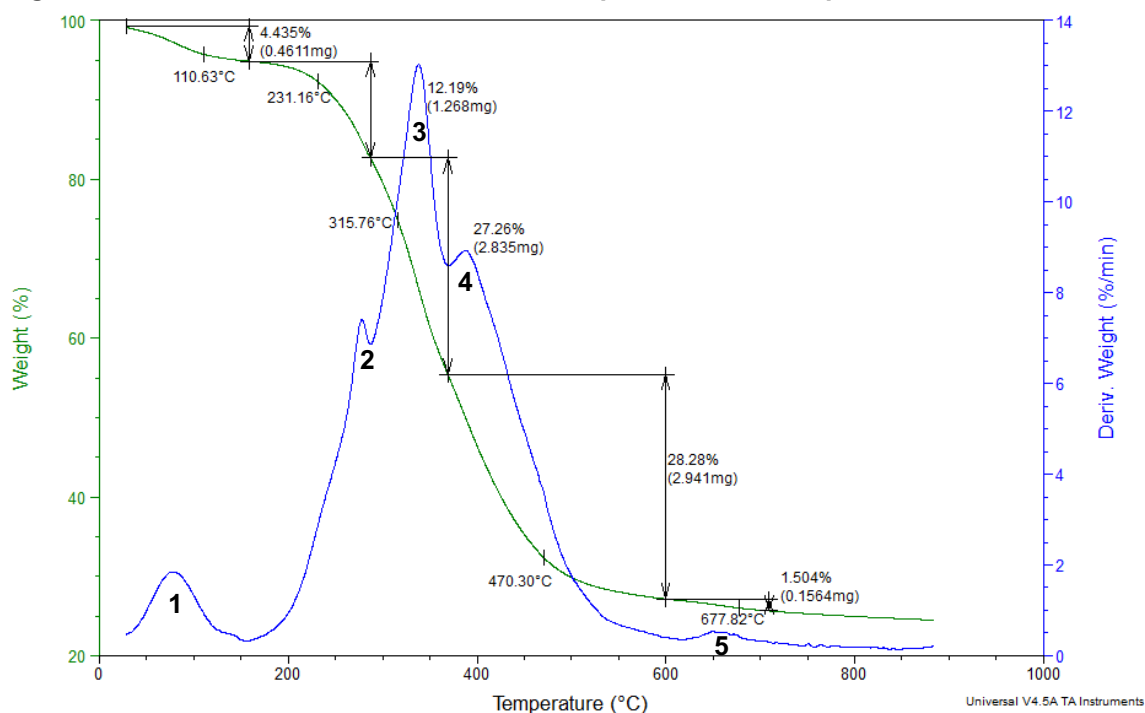
Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 11 – Perda de massa da biomassa BUV para a razão de aquecimento de 30°C min⁻¹



Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 12 – Perda de massa da biomassa BUG para a razão de aquecimento de 30°C min⁻¹



Fonte: Autoria Própria (2021)

Analisando as Figuras 10, 11, e 12, verifica-se que as amostras EU e BUV apresentam 6 picos no total, dentre os quais, alguns podem ser referenciados por um ombro (pico 2) e cauda (pico 5), restando como picos propriamente ditos os picos 1, 3, 4 e 6. Já no caso da amostra BUG, há a ocorrência de somente 5 picos, fato este que será explicado adiante. Para as três diferentes biomassas, o primeiro pico é correspondente a perda de umidade remanescente das amostras, que ocorre até no máximo 150°C. Observando o primeiro pico das três biomassas, nota-se que o pico para a biomassa EU é maior em comparação aos demais, corroborando o fato desta possuir um teor de umidade superior dentre as três, como visto na análise imediata.

Após a temperatura de 130°C, inicia-se o processo de pirólise de fato para as três biomassas. O segundo pico está relacionado com a decomposição de extrativos presentes na biomassa, uma vez que os extrativos se decompõem majoritariamente em temperaturas baixas, entre 130 a 250°C (MÉSZÁROS; JAKAB; VÁRHEGYI, 2006). Esse segundo pico que se assemelha a um ombro é identificado somente para as biomassas EU e BUV (referenciado por pico 2), porém não para a BUG. Isso acontece pois, como já dito na seção 3.1.2, o bagaço de uva-graspa passa por um processo de fervura. Dessa forma, há uma degradação maior do bagaço e assim, a perda de extrativos anterior ao processo de pirólise.

De acordo com o trabalho de Yang et. al. (2007), que realizou testes com resíduos de óleo de palma, a decomposição da hemicelulose ocorre entre as temperaturas de 220 a 315°C, caracterizando o pico 3 das biomassas EU (12,91%) e BUV (9,09%), e o pico 2 da biomassa BUG (12,34%). Posteriormente, um quarto pico é identificado na EU, entre as temperaturas de 260 a 365°C. Essa faixa de temperatura caracteriza a decomposição da celulose (315 a 400°C) (YANG et. al., 2007). O quinto pico ocorre entre as temperaturas de 365 a 600°C, e é provavelmente relacionado a decomposição da lignina, que geralmente tem sua decomposição ao longo toda a faixa de temperatura.

Dessa forma, considerando as porcentagens de perda de massa, bem como as temperaturas características da decomposição de cada componente, pode-se dizer que a biomassa EU é constituída majoritariamente por celulose, seguido de hemicelulose e lignina.

A faixa de pirólise para as biomassas BUV e BUG é de 150°C a 700°C. O comportamento da decomposição, considerando os picos identificados na biomassa BUV é grandemente parecido com o comportamento da biomassa EU, sendo o segundo pico correspondente a extrativos orgânicos, o terceiro caracterizado pela decomposição da hemicelulose, a celulose é decomposta no quarto pico, e o quinto corresponde a lignina. Ainda, celulose é considerado o componente majoritário da biomassa, seguido de lignina e após, hemicelulose.

Diferentemente das outras biomassas, a biomassa proveniente da fabricação da graspa apresenta na totalidade 5 picos. O primeiro, como já dito, é caracterizado pela perda de umidade residual. Após, o segundo, considerando a faixa de temperatura apresentada por Yang et. al. (2007) (220 a 315°C), se identifica por ser a perda da hemicelulose. Posteriormente, a celulose, entre as faixas de 265 a 360°C, e a decomposição da lignina é observada no quarto pico. Além disso, a biomassa é constituída primeiramente de lignina, seguida de celulose e então hemicelulose.

5.3 Análise Cinética

A análise cinética foi realizada por meio do conhecimento dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial. O ajuste linear dos modelos isoconversionais Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akira-Sunose (KAS), para as biomassas EU, BUV e BUG, estão presentes respectivamente nas Figuras 13, 14 e

15. Os resultados da energia de ativação (E_a) e do coeficiente de determinação (R^2) também são apresentados respectivamente para as três biomassas nas Tabelas 11, 12 e 13, com o objetivo de mostrar se os dados se ajustaram bem aos modelos estudados.

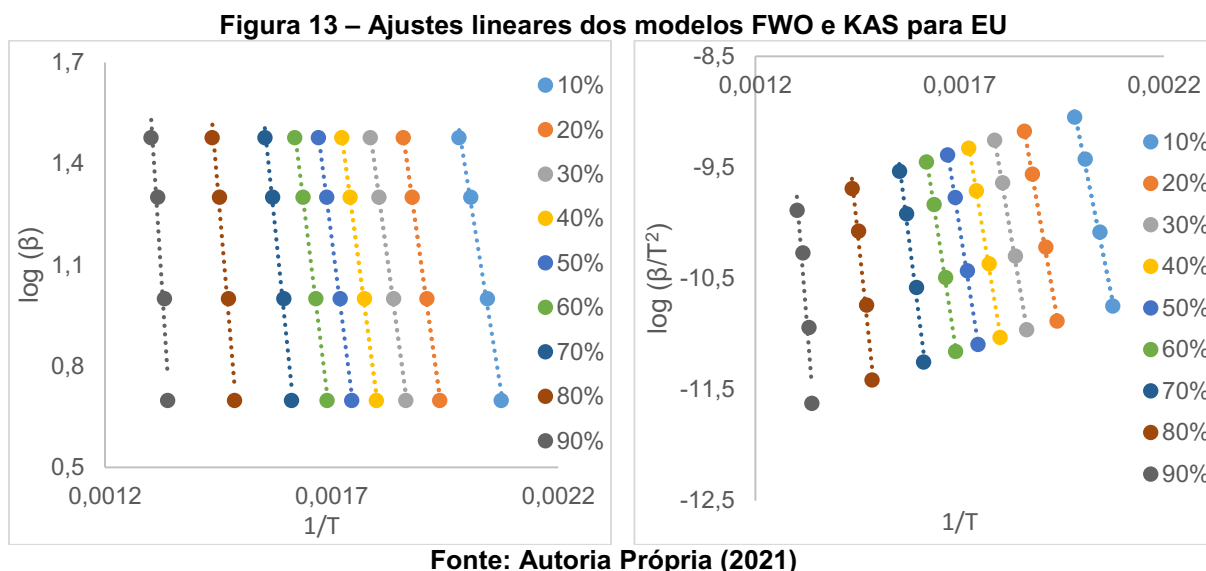


Tabela 11 – Resultados E_a para os modelos FWO e KAS para EU

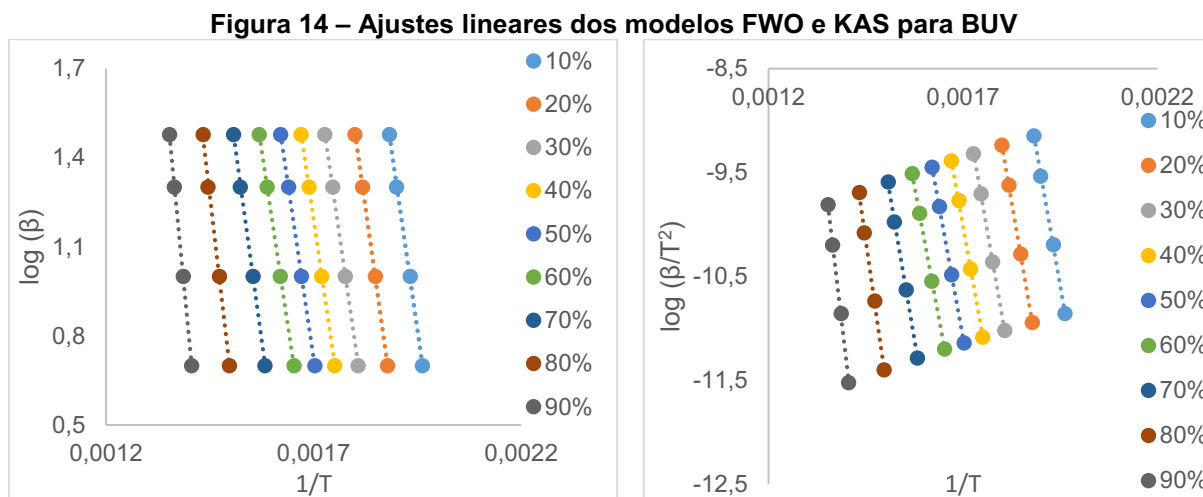
T = 130-750°C

α	FWO		KAS	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2
0,1	152,18	0,9947	151,83	0,9940
0,2	175,37	0,9982	175,66	0,9979
0,3	180,09	0,9982	180,27	0,9980
0,4	183,37	0,9983	183,40	0,9981
0,5	191,33	0,9982	191,45	0,9980
0,6	198,96	0,9976	199,17	0,9973
0,7	237,66	0,9880	239,41	0,9869
0,8	284,88	0,9792	288,20	0,9776
0,9	376,12	0,9488	382,93	0,9455
Média	220,00 ± 53,04	0,9890	221,37 ± 54,76	0,9881

Fonte: Autoria Própria (2021)

Na Tabela 11 comparando os dois modelos, conclui-se que o modelo de FWO apresentou um ajuste levemente melhor aos dados experimentais de pirólise da biomassa EU, uma vez que possui um R^2 maior. A média da energia de ativação para esta biomassa foi de 220,00 kJ mol⁻¹ para o modelo de FWO e 221,37 kJ mol⁻¹ para KAS, valores estes muito próximos também. Deve-se atentar que a faixa de

temperatura de pirólise desta biomassa ocorreu entre 130 a 750°C, faixa na qual o ajuste dos modelos foi feito.



Fonte: Autoria Própria (2021)

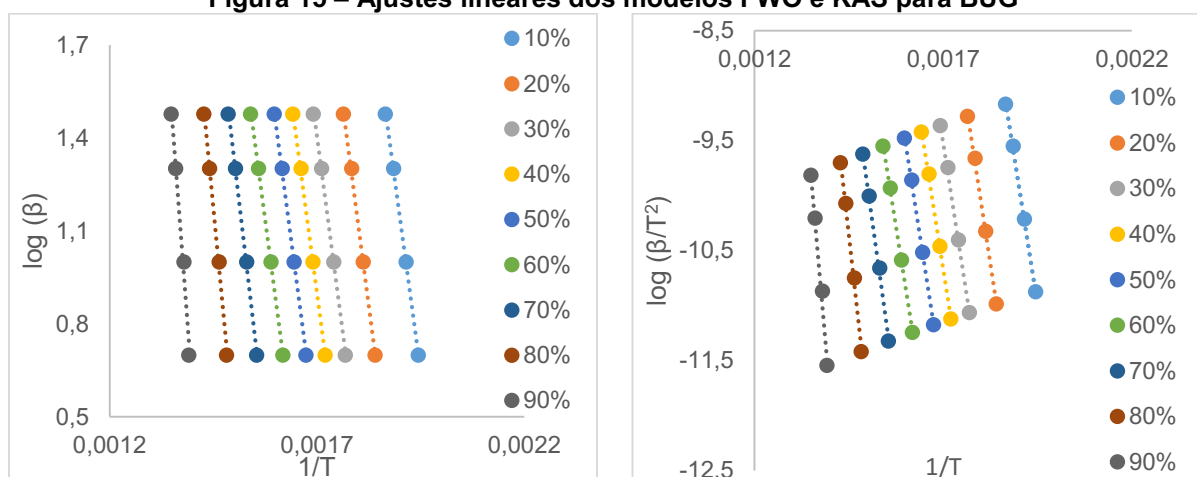
**Tabela 12 – Resultados E_a para os modelos FWO e KAS para BUV
T = 150-700°C**

α	FWO		KAS	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2
0,1	176,57	0,9992	177,03	0,9992
0,2	181,15	0,9998	181,45	0,9998
0,3	177,03	0,9996	176,76	0,9996
0,4	175,57	0,9996	174,91	0,9996
0,5	172,77	0,9998	171,68	0,9998
0,6	169,84	0,9999	168,29	0,9999
0,7	186,14	0,9996	184,98	0,9995
0,8	219,76	0,9981	219,76	0,9979
0,9	264,91	0,9993	266,53	0,9992
Média	191,53 ± 22,58	0,9994	191,26 ± 23,06	0,9994

Fonte: Autoria Própria (2021)

Os resultados do ajuste linear da biomassa BUV estão apresentados na Figura 14 e na Tabela 12, considerando a faixa de temperatura de pirólise para esta amostra entre 150 a 700°C. Observando os valores de R^2 para ambos os modelos, conclui-se que não há distinção entre os ajustes encontrados para esta biomassa. Além disso, a média resultante da energia de ativação apresentou valores bem próximos, de 191,53 kJ mol⁻¹ e 191,26 kJ mol⁻¹ para FWO e KAS, respectivamente.

Figura 15 – Ajustes lineares dos modelos FWO e KAS para BUG



Fonte: Autoria Própria (2021)

**Tabela 13 – Resultados E_a para os modelos FWO e KAS para BUG
T = 150-700°C**

α	FWO		KAS	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²
0,1	179,27	0,9992	179,79	0,9991
0,2	187,09	0,9987	187,51	0,9985
0,3	185,01	0,9985	184,94	0,9983
0,4	182,94	0,9990	182,48	0,9989
0,5	185,05	0,9992	184,43	0,9991
0,6	182,88	0,9992	181,79	0,9991
0,7	206,71	0,9976	206,44	0,9973
0,8	255,19	0,9957	257,87	0,9951
0,9	323,40	0,9857	327,95	0,9846
Média	209,73 ± 35,36	0,9970	210,35 ± 36,69	0,9967

Fonte: Autoria Própria (2021)

Por fim, são apresentados os resultados da energia de ativação para a biomassa BUG, determinada pelos modelos de FWO e KAS, na faixa de temperatura de pirólise de 150 a 700°C. Novamente, os resultados dos dois modelos são realmente próximos, se observados os valores de R² (0,9970 para FWO e 0,9967 para KAS). Além disso, os valores da energia de ativação foram de 209,73 kJ mol⁻¹ para o modelo de FWO e 210,35 kJ mol⁻¹ para o modelo KAS.

Para as três biomassas, é possível notar que a energia de ativação aumenta com o aumento da conversão. Esse fato ocorre pela ordem de desvolatilização dos componentes, como dito anteriormente: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. O aumento no tamanho e complexidade das moléculas desses componentes causa uma

maior dificuldade para que sejam liberados, aumentando dessa forma a energia de ativação. Por esse motivo, observa-se que os desvios presentes nas tabelas 11, 12 e 13 apresentam valores altos.

Se feita uma comparação das três biomassas estudadas neste trabalho, constata-se que a biomassa BUV apresenta o melhor resultado de energia de ativação, considerando que possui o menor valor dentre as três. É preferível que as biomassas apresentem menores valores para E_a pois dessa forma, a transformação de reagentes para produtos necessitará de uma menor quantidade de energia para ocorrer.

Ademais, os ajustes realizados apresentaram bons resultados, dado que os valores do R^2 foram todos superiores a 0,99. Ainda, comprovando o que se foi citado acima, a biomassa BUV que apresenta melhor resultado para a energia de ativação, também apresenta melhor resultado de ajuste linear, considerando que possui os maiores valores de coeficiente de determinação das três biomassas (superiores a 0,999).

A Tabela 2 da seção 3.5 contém valores de referência de energias de ativação calculadas para outras biomassas lignocelulósicas, bem como os modelos utilizados para a determinação de tal. O bagaço de cana-de-açúcar apresentou valores de energia de ativação entre 152,80 e 167,26 kJ mol^{-1} para o modelo de FWO e entre 151,74 e 167,19 kJ mol^{-1} para o modelo de KAS (SILVA, 2017). O capim elefante apresentou uma energia de ativação média de 183,80 kJ mol^{-1} para ambos os modelos FWO e KAS (COLLAZZO et. al., 2017). Ainda, a biomassa casca de arroz resultou em valores médios de E_a de 219,67 kJ mol^{-1} para o modelo de FWO e 222,18 kJ mol^{-1} pelo modelo de KAS (KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020). Por meio desses valores de referência, pode-se dizer que as biomassas deste trabalho estão dentro de uma faixa esperada, uma vez que os resultados obtidos se aproximam com os da literatura. Nota-se que há um pequeno desvio negativo para valor da biomassa de cana-de-açúcar, a qual é a mais empregada para a geração de energia, porém, valores próximos da casca de arroz e capim elefante.

Para complementar a análise cinética deste trabalho, foi determinado também o fator pré-exponencial (A) das biomassas EU, BUV e BUG. O fator pré-exponencial auxilia no entendimento de como as biomassas se comportam em um processo térmico. Na Tabela 14 são apresentados esses resultados, realizados por meio do método de Kissinger, para cada uma das razões de aquecimento (β) (5, 10, 20 e 30°C

min^{-1}), calculadas nas temperaturas de pico (T_m) e na energia de ativação média do modelo de KAS.

Tabela 14 – Resultados do fator pré-exponencial

β	EU			BUV			BUG		
	Ea (kJmol ⁻¹)	Tm (K)	A	Ea (kJmol ⁻¹)	Tm (K)	A	Ea (kJmol ⁻¹)	Tm (K)	A
5		598,15	8,00E+18		604,95	1,03E+16		710,95	7,15E+14
10	221,37	609,45	6,75E+18	191,26	617,85	8,93E+15	210,35	722,15	7,98E+14
20		620,55	5,96E+18		627,85	9,55E+15		737,35	7,43E+14
30		628,05	5,23E+18		634,35	9,64E+15		743,45	8,27E+14

Fonte: Autoria Própria (2021)

A pirólise da biomassa ocorre de forma complexa por meio da decomposição de seus pseudo-componentes lignocelulósicos como a hemicelulose, celulose e lignina. Análogo ao que ocorre para a energia de ativação, o fator pré-exponencial também depende do comportamento da biomassa durante a liberação destes compostos majoritários. O conhecimento do fator pré-exponencial é fundamental para obter informações sobre a reação química da pirólise da biomassa e otimizar o processo (MÚSELLIM, et al. 2018).

A ordem de magnitude dos resultados do fator pré-exponencial gera informações acerca do tipo de reação química que ocorre durante a pirólise. Se a ordem de magnitude do A for inferior a 10^9 , a pirólise se caracteriza como uma reação química na superfície. Por outro lado, caso essa ordem seja superior ou igual a 10^9 , as reações de pirólise estão ocorrendo por um caminho de reação química mais simples (BADSHAH et. al., 2021). Visto isso, pode-se dizer que a decomposição térmica da matéria orgânica das três biomassas provenientes da indústria vitivinícola procede por meio de reações químicas mais simples, com valores de $A > 10^{14}$.

Uma vez que o fator pré-exponencial nos dá informações acerca do número de colisões por unidade de tempo, um alto valor de A indica que há uma maior taxa de colisões, e, dessa forma, a necessidade de uma maior quantidade de energia para que a reação ocorra (ALVES et. al., 2020). Altos valores de A ocorrem devido à alta energia requerida para a formação do complexo ativado, relacionado também com altos valores de E_a . Considerando isso, as biomassas BUV e BUG apresentaram melhores resultados do que a biomassa EU, a qual possui um valor de A na ordem de

10^{18} enquanto as outras apresentaram valores na ordem de até 10^{15} . Logo, as biomassas BUV e BUG necessitam de uma menor quantidade de energia para serem pirolisadas e devolatilizadas em produtos da reação. Comparando com valores reportados da literatura (apresentados na Tabela 2), o bagaço de cana-de-açúcar possui valores na casa de 10^{13} e 10^{12} , valores esses considerados melhores para a reação pirolítica do que os resultados encontrados neste trabalho. Porém, a biomassa de casca de cacau estudada por Mumbach et. al. (2020), apresentou valores entre 10^{11} e 10^{16} , valores estes condizentes com os resultados encontrados para as biomassas da vitivinícola, bem como a casca de arroz, que possui valores de A entre 10^{12} e 10^{19} (KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020).

Novamente retomando os dados da Tabela 2, apresentada na seção de estado da arte (seção 3.5), pode-se dizer que os resultados cinéticos encontrados neste trabalho estão de acordo com outras biomassas analisadas da literatura. Não há valores discrepantes e que não condizem com o que já se foi estudado. Isso é um indicativo de que as biomassas provenientes da indústria vitivinícola apresentam um grande potencial na geração de energia limpa *via* processos termoquímicos de conversão. Tendo conhecimento acerca dos parâmetros cinéticos é possível prever o comportamento de reações sob diferentes condições daquelas empregadas neste trabalho, bem como auxiliar no projeto de reatores que conduzam reações de pirólise.

6 CONCLUSÃO

Com o objetivo de se avaliar o potencial combustível de três biomassas (subprodutos) provenientes de uma indústria vitivinícola foram realizadas diversas análises de caracterização, para saber os teores dos componentes que continham nas amostras em estudo. Conclui-se que tais biomassas se assemelham com outras biomassas lignocelulósicas reportadas da literatura: possuem umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas dentro da faixa esperada, bem como teores dos componentes elementares (C, H, O, N e S) e também de poder calorífico.

Após a caracterização das biomassas, as mesmas foram submetidas a um processo de pirólise, para avaliar a degradação térmica dos seus componentes principais, por meio da análise termogravimétrica. As amostras apresentaram 6, 6 e 5 picos de perda de massa (EU, BUV e BUG, respectivamente) e uma média de perda de massa de 65,88% para a biomassa EU, 73,04% para BUV e 72,99% para a biomassa BUG, valores esses condizentes com o teor de material volátil das amostras. As perdas de massa são correspondentes a decomposição dos constituintes majoritários que compõem as biomassas, sendo eles, sequencialmente: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina.

Por fim, foi ainda realizada uma análise cinética da pirólise para as três biomassas, com o intuito de determinar os parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial. Tal análise foi realizada utilizando dos modelos matemáticos isoconversionais FWO e KAS, obtendo-se valores médios de energia de ativação, respectivamente, de 220,00 e 221,37 kJ mol⁻¹ para a biomassa EU, 191,53 e 191,26 kJ mol⁻¹ para a biomassa BUV e de 209,73 e 210,35 kJ mol⁻¹ para a biomassa BUG. Conclui-se ainda que os modelos se ajustaram bem aos dados, uma vez que obtiveram valores de R² superiores a 0,99. Já o fator pré-exponencial foi determinado por meio do modelo de Kissinger e foi concluído que as decomposições térmicas das biomassas provenientes da indústria vitivinícola são conduzidas em caminhos reacionais simples. Em suma, verificou-se que a biomassa de engaços de uva apresentou os maiores valores de E_a e A , indicando que esta biomassa necessita de maior quantidade de energia para ser decomposta via pirólise. Com a determinação dos parâmetros cinéticos é possível então prever o comportamento da reação sob condições distintas das usadas neste trabalho.

A partir de todas as análises realizadas neste trabalho, conclui-se que o emprego de subprodutos provenientes da indústria vitivinícola é capaz de produzir energia de forma eficaz, considerando outras biomassas já empregadas para esse fim. Além disso, empregando essas biomassas na geração de energia, pode-se contribuir positivamente com o meio ambiente, reduzindo impactos ambientais se comparados com a queima de carvões, colaborando assim com a estratégia de ODS 7 no aumento da participação de fontes renováveis de energia na matriz energética, além de uma produção energética mais sustentável e limpa.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. L. F. et. al. Assessing the bioenergy potential of high-ash anaerobic sewage sludge using pyrolysis kinetics and thermodynamics to design a sustainable integrated biorefinery. **Biomass Conversion and Biorefinery**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01023-2>>. Acesso em: 05 jul. 2021.
- ALVES, J. L. F. et. al. Exploring Açai Seed (*Euterpe oleracea*) Pyrolysis Using Multi-component Kinetics and Thermodynamics Assessment Towards Its Bioenergy Potential. **BioEnergy Research**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12155-020-10175-y>>. Acesso em: 10 out. 2021.
- ASTM E873-82: Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM E698-18: Kinetic parameters for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method. In: Annual Book of ASTM Standards. ASTM International, West Conshohocken, pp 1–9. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0698-18>>. Acesso em: 10 jul. 2021.
- ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química**, 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BADSHAH, S. et. al. Pyrolysis of the freshwater macroalgae *Spirogyra crassa*: Evaluating its bioenergy potential using kinetic triplet and thermodynamic parameters. **Renewable Energy**, v. 179, p. 1169-1178, 2021.
- BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**: Practical Design and Theory. 2. ed. San Diego: [s.n.], 2013.
- BATISTELLA, L. et al. Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor. **Waste Management (Elmsford)**, v. 46, p. 430 - 439, 2015.
- BRAZ, Carlos Eduardo Mendes. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, [s.n.], 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: 14 jul. 2021.

CARDOSO, Bruno Monteiro. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. 2012. Projeto de Graduação (Grau em Engenharia Elétrica) – Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

CEN/TS 14774-1:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content (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.

COLLAZZO, G. C. et. al. A Detailed Non-Isothermal Kinetic Study of Elephant Grass Pyrolysis from Different Models. **Applied Thermal Engineering**, v. 110, p. 1200-1211, 2017.

DANTAS, F. R. et. al. Composição química e características fermentativas de silagens de maniçoba (*Manihot* sp.) com percentuais de co-produto de vitivinícolas desidratado¹. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 9, n. 2, p. 247-257, 2008.

DEMIRBAS, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219-230, 2004.

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

DIAS, H. C.; REIS, A. B. Estudo da Viabilidade e Desenvolvimento de Filmes Ativos com a Utilização de Resíduos da Indústria Vinícola. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 5, 2019. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec>>. Acesso em 05 ago. 2021.

DOMENICO, Michele Di. **Caracterização e Cinética da Pirólise de Resíduos Agroindustriais**. Francisco Beltrão: UTFPR, 2020. 19 p.

DOMENICO, M. D. et al. Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, p. 1–11, 2018.

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

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. In: KHANAL, T. B. 60 et al. (Eds.). **Waste Biorefinery**, Ed. Elsevier, p. 39–83, 2018.

EMBRAPA. Vitivinicultura Brasileira: panorama 2019. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215377/1/COMUNICADO-TECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

ESTRATÉGIA ODS. Energia limpa e acessível. Disponível em: <<https://www.estrategiaods.org.br/os-ods/ods7/>>. Acesso em: 15/11/2021.

FERREIRA, L. F. D. et. al. Modelagem matemática da secagem em camada delgada de bagaço de uva fermentado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 6, p. 855-862, 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Tradução de Verônica Calado e Evaristo C Biscaia. 4^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

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

HORST, Diogo José. **Avaliação da Produção Energética a partir de Ligninas Contidas em Biomassas**. 2013. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Produção) – Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. [S.l.]. 2013.

IEA. World Energy Outlook 2020. Paris, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>. Acesso em: 05 jun. 2021.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KASSIM, M. A. et. al. Thermogravimetric Analysis and Kinetic Characterization of Lipid-Extracted *Tetraselmis suecica* and *Chlorella* sp. **Algal Research**, v. 6, p. 39-45, 2014.

KIM, Y. S. et. al. Investigation of Thermodynamic Parameters in the Thermal Decomposition of Plastic Waste-Waste Lube Oil Compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 5313-5317, 2010.

KUMAR, M.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Thermal Degradation of Rice Husk: Effect of Pre-Treatment on Kinetic and Thermodynamic Parameters. **Fuel**, v. 268, 2020.

LI, Y.; KHANAL, S. K. **Bioenergy**: Principles and Applications. New Jersey, 2016.

LIMA, Mariana de Jesus. **Determinação da Cinética de Reações e Condições Operacionais da Pirólise da Casca de Café em Leito Fixo**. 2018. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Energia) – Programa de Pós-Graduação em Energia, Centro Universitário Norte do Espírito Santos, 2018.

LOPES, Fernanda Cristina Rezende. **Análise Cinética da Decomposição Térmica do Resíduo da Semente do Guaraná (*Paullinia cupana*) em Atmosfera Oxidante**. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, [s.n.], 2016.

MARCHESE, Liziane. **Pirólise de Bagaço de Malte e Resíduo de Erva-Mate: Caracterização e Estudo Cinético por Métodos Isoconversionais**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

MAUAD, F. F.; FERREIRA, L. C.; TRINDADE, T. C. G. **Energia Renovável no Brasil: Análise das Principais Fontes Energéticas Renováveis Brasileiras**. São Carlos: EESC/USP, 2017.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2001.

MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I. Effects of Pyrolysis Conditions on the Heating Rate in Biomass Particles and Applicability of TGA Kinetic Parameters in Particle Thermal Conversion Modelling. **Fuel**, v. 93, p. 567-575, 2012.

MÉSZÁROS et. al. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 79, p. 61-70, 2007.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Empresa de Pesquisa energética – EPE. **Balanco Energético Nacional 2021**: Relatório Síntese, ano base 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_S%C3%ADntese_2020_PT.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2021.

MUMBACH, G. D. et. al. Pyrolysis of Cocoa Shell and its Bioenergy Potential: Evaluating the Kinetic Triplet, Thermodynamic Parameters, and Evolved Gas Analysis Using TGA-FTIR. **Biomass Conversion and Biorefinery**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01058-5>>. Acesso em: 05 ago. 2021.

MÜSELLIM, E. et al. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050>>. Acesso em: 20 nov. 2021.

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.

PACIONI, Tatiana Ramos. **Obtenção de Gás de Síntese por meio da Gaseificação de Resíduos Agroindustriais com Vapor de Água**. 2017. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A Correlation for Calculating HHV from Proximate Analysis of Solid Fuels. **Fuel**, v. 84, p. 487-494, 2005.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A Correlation for Calculating Elemental Composition from Proximate Analysis of Biomass Materials. **Fuel**, v. 86, p. 1710-1719, 2007.

PROTÁSIO et. al. Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production : Characterization and Comparasion with Fossil Fuels. **BioResources**, v. 8, p. 1166-1185, 2013.

RIEGEL, I. et. al. Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) Cultivada No Rio Grande Do Sul, Brasil¹. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533-543, 2008.

RIBEIRO, Larissa Pollyane Klososki. **Potencial de Aproveitamento da Casca de Pinhão (*Araucaria angustifolia*) no Processo de Pirólise em Termos de suas Propriedades Físico-químicas e Parâmetros Cinéticos**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

SHEN, J. et. al. The Prediction of Elemental Composition of Biomass Based on Proximate Analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 983-987, 2010.

SILVA, Jean Constantino Gomes da. **Estudo Dos Parâmetros Cinéticos da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2017. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Energias Renováveis) – Pós-graduação em Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, [S.I.], 2017.

SILVA, J. C. G. et. al. Single-Step and Multi-Step Thermokinetic Study – Deconvolution Method as a Simple Pathway for Describe Properly the Biomass Pyrolysis for Energy Conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 209, 2020.

SINGH, R. *et al.* Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**: xxx, p. 1-12, 2016.

STARINK, M. J. The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163-176, 2003.

TAVARES, Priscilla Torquato. **Caracterizações Física e Química de Resíduos Sólidos da Cajucultura e Avaliação do Potencial Energético em Processos de Conversão Térmica**. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Energias Renováveis) – Pós-graduação em Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, [S.l.], 2016.

UNFCCC. Clarifications on definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity. **EB-20**. Anexo 8, p. 1. 2005.

VALENTE *et. al.* Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR). **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 297-303, 2015.

VINHOS BATISTELLA LTDA. Manual de Boas Práticas de Fabricação Vitivinícola (BPF). 2021, p. 18.

VYAZOVKIN, S. *et. al.* ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

WU, X. *et. al.* Evolved Gas Analysis and Slow Pyrolysis Mechanism of Bamboo by Thermogravimetric Analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 407-412, 2018.

YANG, H. *et. al.* In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.

ZANATTA, Elciane Regina. **Estudo Cinético da Pirólise das Biomassas: Bagaço de Mandioca, Casca de Soja e Bagaço de Cana**. 2012. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação “Stricto Sensu”, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, [s.n.], 2012.