

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MARIA EDUARDA PACHECO MASSOCATTO**

**ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO NA CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE UMA  
INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA: CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO  
TÉRMICO**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2023**

**MARIA EDUARDA PACHECO MASSOCATTO**

**ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO NA CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE UMA  
INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA: CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO  
TÉRMICO**

**Study of the synergistic effect in the co-pyrolysis of waste from a wine  
industry: characterization and thermal behavior**

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).  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michele Di Domenico.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2023**



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.

**MARIA EDUARDA PACHECO MASSOCATTO**

**ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO NA CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE UMA  
INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA: CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO  
TÉRMICO**

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/2023

---

Michele Di Domenico  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Claiton Zanini Brusamarello  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Suélen Maria de Amorim  
Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

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

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2023**

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer primeiramente à Deus, por iluminar meu caminho nos momentos de escuridão e me dar forças para nunca desistir.

À minha família, que sempre me apoia e acredita em mim. Agradeço, principalmente, aos meus pais, Maria Gisele e Luiz Marcos, por me darem a oportunidade de estudar e me incentivarem a correr atrás dos meus sonhos.

Ao meu namorado Arilson, pela paciência, amor, cuidado e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus amigos e amigas que estiveram presentes nesse processo, seu apoio e companheirismo tornaram os obstáculos mais fáceis de serem superados.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michele Di Domenico, por todo suporte, ajuda, conhecimento transmitido ao longo dessa trajetória e por ter permanecido ao meu lado até o fim.

Ao Laboratório de Bioprodutos e Energia da Biomassa da Universidade Estadual do Pará – Unidade de Marabá, pelas análises de poder calorífico, e ao Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR, campus Pato Branco, pelas análises termogravimétricas.

O presente trabalho recebeu recursos financeiros provenientes do Edital 24/2023 – DIRGRAD/DIRGE da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR-FB - Apoio à execução de trabalhos de conclusão de cursos. Por isso, o meu agradecimento.

## RESUMO

Devido às reservas finitas e ao impacto negativo causado ao meio ambiente pelos combustíveis fósseis, há uma constante busca pela utilização de energias renováveis. Entre essas, tem-se as biomassas, que podem ser convertidas em energia através de processos termoquímicos, como a pirólise. Quando é utilizada mais de uma matéria-prima na pirólise, tem-se a co-pirólise, que pode apresentar efeito sinérgico. Neste trabalho, estudou-se a co-pirólise de quatro misturas de biomassas, compostas por resíduos provenientes de uma indústria vitivinícola, sendo eles: engaços de uva (EU), bagaços de uva-vinificação (BUV) e bagaços de uva-graspa (BUG). As misturas foram feitas em quatro proporções mássicas: seguindo a ordem EU:BUV:BUG, as proporções foram de 1:1:0, 1:0:1, 0:1:1 e 1:1:1. Inicialmente, foi feita a caracterização dos resíduos através das análises lignocelulósica, imediata, elementar, de densidade aparente e poder calorífico superior. As misturas foram submetidas à pirólise em um analisador termogravimétrico com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . A partir dos dados obtidos, as temperaturas de pico e a perda de massa durante o processo foram comparadas com resultados das biomassas puras. Também, foi avaliada a presença de sinergismo comparando a massa de sólido residual experimental com a teórica. Quanto as análises de caracterização, todos os resultados obtidos estão de acordo com o reportado na literatura. As biomassas estudadas são compostas majoritariamente por lignina, possuem alto teor de matéria volátil e baixo teor de cinzas. São formadas, principalmente, por carbono e oxigênio, apresentam baixos teores de nitrogênio e enxofre, alto poder calorífico superior e densidade aparente elevada quando comparadas a outras biomassas. Em relação a análise termogravimétrica, foram identificados quatro picos, um ombro e uma cauda referentes a perda de massa de umidade, hemicelulose,  $\alpha$ -celulose e lignina. As temperaturas iniciais e finais de cada etapa não possuem diferenças significativas entre as amostras individuais e suas misturas. As misturas que contêm engaços de uva apresentam uma redução na massa de sólido residual experimental em comparação ao esperado, que seria a média aritmética entre a massa de sólido residual das biomassas puras, indicando que mais massa foi pirolisada. Foi identificado efeito sinérgico nas misturas binárias que possuem engaços de uva, sendo que a mistura entre EU e BUG apresenta efeito sinérgico positivo, principalmente, no pico de decomposição da hemicelulose e celulose. Tal efeito se reflete na redução da temperatura máxima de pico, indicando que menos energia é necessária para realizar o processo, e aumento na velocidade de decomposição, o que representa que a biomassa é transformada em energia mais rápido. A partir das análises realizadas neste trabalho, conclui-se que os resíduos da indústria vitivinícola possuem alto potencial para geração de energia. Além disso, sugere-se realizar a pirólise das biomassas de engaços de uva e bagaço de uva-graspa juntas, visto que ocorre um efeito sinérgico que se reflete num menor gasto energético para a indústria.

Palavras-chave: co-pirólise; biomassa; sinergismo; energia renovável; comportamento térmico.

## ABSTRACT

Due to finite reserves and the negative impact caused to the environment by fossil fuels, there is a constant search for the use of renewable energy. Among these, there are the biomasses, which can be converted into energy through thermochemical processes, such as pyrolysis. When more than one raw material is used for pyrolysis, there is the co-pyrolysis, which can have a synergistic effect. In this work, it was studied the co-pyrolysis of four biomass mixtures, composed by residues from a wine industry, namely: grape stalks (EU), grape pomace-vinification (BUV), and grape pomace-brandy (BUG). The mixtures were made in four mass proportions: following the order EU:BUV:BUG, the proportions were 1:1:0, 1:0:1, 0:1:1 and 1:1:1. Initially, the waste was characterized through lignocellulosic, proximate, ultimate, apparent density and high heating value analyses. The mixtures were subjected to pyrolysis in a thermogravimetric analyzer with a heating rate of  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . From the data obtained, the peak temperatures and mass loss during the process were compared with the results from pure biomasses. Also, the presence of synergism was evaluated by comparing the experimental residual solid mass with the theoretical one. Regarding the characterization analyses, all results obtained are in accordance with those reported in the literature. The studied biomasses are mainly composed of lignin, have a high content of volatile matter and low ash content. They are mainly formed by carbon and oxygen, have a low nitrogen and sulfur contents, high calorific value, and high apparent density when compared to other biomasses. In relation to thermogravimetric analysis, four peaks were identified, a shoulder and a tail referring to the mass loss of moisture, hemicellulose,  $\alpha$ -cellulose and lignin. The initial and final temperatures of each step do not have significant differences between the individual samples and their mixtures. Mixtures containing grape stalks show a reduction in the experimental residual solid mass compared to the expected one, which would be the arithmetic mean between the mass of solid residual pure biomass, indicating that more mass was pyrolyzed. A synergistic effect was identified in binary mixtures that contain grape stalks, with the mixture between EU and BUG showing a positive synergistic effect, mainly on the hemicellulose and cellulose decomposition peak. This effect is reflected in the reduction of the maximum peak temperature, indicating that less energy is needed to carry out the process, and an increase in the rate of decomposition, which means that the biomass is transformed faster into energy. From the analyses carried out in this work, it is concluded that the waste from wine industry has high potential for energy generation. Furthermore, it is suggested to carry out the pyrolysis of grape stalk and grape pomace biomass together, as a synergistic effect occurs which is reflected in less energy expenditure for the industry.

Keywords: co-pyrolysis; biomass; synergism; renewable energy; thermal behavior.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1 - Oferta Interna de Energia Renovável .....	15
Gráfico 2 - Oferta Interna de Energia Renovável no Brasil em 2021 .....	16
Figura 1 - Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa .....	18
Figura 2 - Curvas de TG e DTG .....	21
Figura 3 - Fluxograma da elaboração do vinho branco e vinho tinto da vitivinícola Batistella.....	25
Figura 4 - Biomassas da indústria vitivinícola prontas para uso.....	26
Gráfico 3 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV.....	38
Gráfico 4 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUG.....	38
Gráfico 5 - Análise termogravimétrica para mistura BUV + BUG .....	39
Gráfico 6 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV + BUG .....	39
Gráfico 7 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV .....	42
Gráfico 8 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUG.....	43
Gráfico 9 - Análise termogravimétrica para mistura BUV + BUG .....	43
Gráfico 10 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV + BUG .....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da pirólise das três biomassas para razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	22
Tabela 2 - Análise lignocelulósica para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa.....	32
Tabela 3 - Análise imediata para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa.....	33
Tabela 4 - Análise elementar para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa.....	34
Tabela 5 - Poder calorífico superior para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação, bagaço de uva-graspa, outras biomassas da literatura e carvão mineral .....	36
Tabela 6 - Densidade aparente para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação, bagaço de uva-graspa e outras biomassas da literatura .....	36
Tabela 7 - Dados do processo de pirólise para as quatro misturas.....	40
Tabela 8 - Massa de sólido residual.....	41
Tabela 9 - Temperatura máxima e velocidade de decomposição para as misturas EU + BUV e EU + BUG .....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BD	Pó de bambu
BUG	Bagaços de uva-vinificação
BUV	Bagaços de uva-graspa
C	Carbono
CF	Carbono fixo
CZ	Cinzas
EU	Engaços de uva
H	Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
LABBIM	Laboratório de Bioprodutos e Energia da Biomassa
MJ/kg	Megajoule por kilograma
min	Minuto
MME	Ministério de Minas e Energia
MV	Matéria volátil
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
PA	Pará
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RH	Casca de arroz
RS	Rio Grande do Sul
S	Enxofre
SCB	Bagaço de cana-de-açúcar
SD	Serragem
TG	Perda de massa por termogravimetria
TGA	Analizador Termogravimétrico
Tf	Temperatura final
Ti	Temperatura inicial
Tmáx	Temperatura máxima

U	Umidade
UEPA	Universidade Estadual do Pará
USP	Universidade de São Paulo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
TP	<i>Thevetia peruviana</i>
WH	Aguapé

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Matriz energética</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Biomassa</b> .....	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Rotas termoquímicas para conversão de biomassa</b> .....	<b>17</b>
<b>3.4</b>	<b>Análise termoquímica</b> .....	<b>20</b>
<b>3.5</b>	<b>Estado da arte</b> .....	<b>21</b>
3.5.1	Pirólise de engaços de uva, bagaço de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa.....	21
3.5.2	Co-pirólise de aguapé, <i>Thevetia peruviana</i> e bagaço de cana-de-açúcar.....	22
3.5.3	Co-pirólise de serragem, casca de arroz e pó de bambu .....	23
3.5.4	Co-pirólise de álamo e sargaço.....	24
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparação das biomassas</b> .....	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>Análises de caracterização</b> .....	<b>27</b>
4.2.1	Cálculo do erro .....	27
4.2.2	Análise lignocelulósica .....	27
4.2.3	Análise imediata .....	28
4.2.4	Análise elementar.....	28
4.2.5	Poder calorífico superior.....	29
4.2.6	Densidade aparente .....	30
<b>4.3</b>	<b>Análise termogravimétrica</b> .....	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Sinergismo</b> .....	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>32</b>
<b>5.1</b>	<b>Análises de caracterização</b> .....	<b>32</b>
5.1.1	Análise lignocelulósica .....	32
5.1.2	Análise imediata .....	33
5.1.3	Análise elementar.....	34
5.1.4	Poder calorífico superior.....	35
5.1.5	Densidade aparente .....	36

<b>5.2</b>	<b>Análise termogravimétrica .....</b>	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>Efeito sinérgico .....</b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a evolução dos processos industriais e o desenvolvimento da sociedade, houve um aumento sistemático na demanda de energia. Devido a isso, a população começou a perceber os impactos do consumo descontrolado dos recursos utilizados para produção de energia (Cardoso, 2012). Percebeu-se que a maior parte dos insumos energéticos utilizados, sendo eles os combustíveis fósseis, possuem reservas finitas e agridem fortemente o meio ambiente (Mallick *et al.*, 2018). Em razão disso, surgiu uma preocupação com o uso dessa matéria-prima, fazendo com que outros meios fossem explorados. Dentre as alternativas energéticas renováveis estão a energia solar, eólica, hidráulica, atômica e energia proveniente de biomassas (Cardoso, 2012).

O aumento da população e evolução dos processos industriais também está atrelado ao aumento da produção de resíduos. Segundo dados do IBGE, a produção de uva no ano de 2022 foi de 1.450.805 toneladas no Brasil. Desse total, cerca de 50% é destinada a produção de sucos e vinhos. Com a alta produção tem-se também uma alta geração de resíduos industriais, como os engaços e bagaços da uva, que necessitam tratamento adequado, gerando preocupação para a empresa.

O termo biomassa é usado para se referir a todo material orgânico, não fóssil, que contenha energia química em seu interior (Vidal; Hora, 2011). Os resíduos da uva se enquadram nessa classificação, podendo ser utilizados pela indústria para geração de energia. As biomassas podem ser convertidas em energia por três rotas tecnológicas, que são: termoquímica, bioquímica e físico-química. Neste trabalho, a rota de interesse é a termoquímica, que converte a energia armazenada na biomassa em calor por meio de aquecimento (MME, 2007). Essa rota inclui processos como a combustão, a gaseificação e a pirólise, que possuem como principais diferenças a quantidade de oxigênio fornecida ao sistema e os produtos gerados (MME, 2007).

Na pirólise é aplicado calor a uma substância na ausência total de agente oxidante. Para biomassa, esse processo normalmente ocorre entre 300 °C e 650 °C e forma *char* (carvão), bio-óleo e gás combustível (Basu, 2013). Quando é utilizada mais de uma matéria-prima na pirólise, tem-se a co-pirólise, a qual é utilizada para melhorar a quantidade e a qualidade dos produtos obtidos (Morais, 2018). O que pode ocorrer é um possível efeito de sinergismo entre as biomassas, observado em diferentes casos, como: mudança da energia de ativação dos sólidos individuais após sua

mistura com outras matérias-primas (Mallick *et al.*, 2018); e aumento ou redução da perda de peso experimental comparada a teórica da mistura (Tariq *et al.*, 2022).

De acordo com o exposto, a motivação deste trabalho é verificar qual a melhor maneira da empresa vitivinícola aproveitar seus resíduos, sendo de forma individual ou em misturas e, nesse caso, em qual proporção. As misturas foram feitas a partir de três resíduos oriundos de uma indústria vitivinícola da região de Barão de Cotegipe-RS, sendo eles: engaços de uva (EU), que é uma biomassa lenhosa; bagaços de uva-vinificação (BUV), que contém cascas e sementes da uva; e bagaço de uva-graspa (BUG), oriunda da fabricação da graspa. O estudo se deu por meio da caracterização dos resíduos, visando obter conhecimento de seus principais constituintes, e pelo processo de pirólise utilizando um analisador termogravimétrico. Os experimentos de termogravimetria foram realizados com nitrogênio e razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a fim de verificar a presença ou ausência de sinergismo. Este estudo dá continuidade ao trabalho desenvolvido por Fernandes (2021), no qual a autora efetuou a caracterização físico-química e a pirólise individual das três biomassas estudadas, determinando seus parâmetros cinéticos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral efetuar a caracterização físico-química de três subprodutos provenientes de uma indústria vitivinícola e realizar a co-pirólise das misturas desses resíduos, identificando a mistura com maior potencial de uso a fim de avaliar a capacidade da mesma na geração de energia renovável.

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

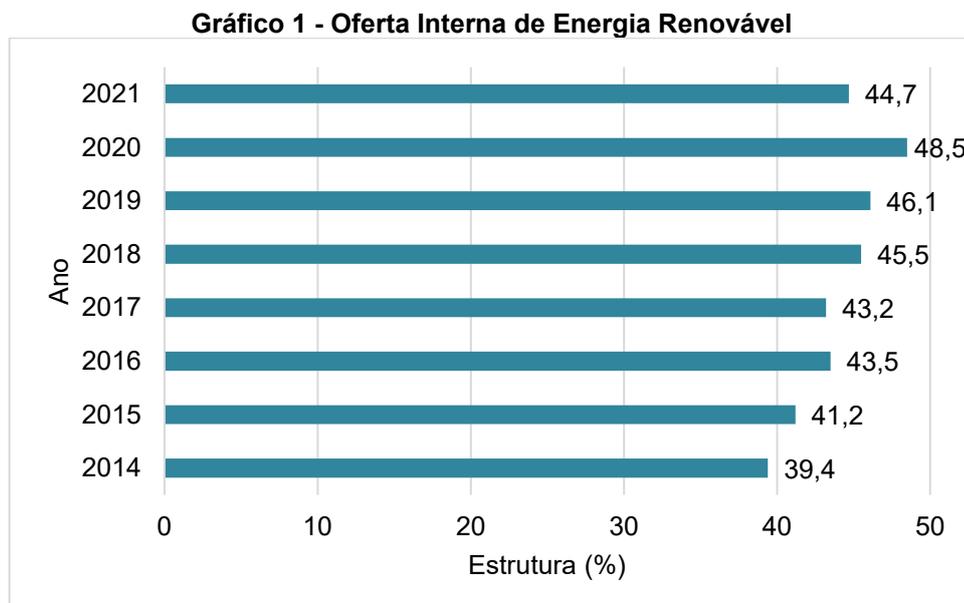
- Efetuar a caracterização das três biomassas individuais pelas análises de densidade aparente, imediata, elementar, lignocelulósica e poder calorífico superior;
- Realizar a co-pirólise não-isotérmica, em etapa única, de quatro misturas (proporções mássicas de EU:BUV:BUG sendo 1:1:1, 1:1:0, 1:0:1 e 0:1:1) em analisador termogravimético, para avaliar a sua decomposição térmica, caracterizando as etapas do processo;
- Comparar os resultados das misturas aos dados das amostras originais para avaliar o sinergismo, utilizando os dados de perda de massa e temperatura de cada fenômeno associado ao processo;
- Identificar a mistura com maior efeito sinérgico e melhor potencial de uso com base na velocidade de decomposição e nos pontos citados no tópico anterior.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Matriz energética

Na sociedade antiga o uso de energia era baixo e seu custo era praticamente nulo, visto que a mesma era obtida das lenhas da floresta apenas para aquecimento e atividades domésticas. Com o passar do tempo e desenvolvimento das civilizações o consumo de energia aumentou, fazendo com que outras fontes se tornassem necessárias (Lucon; Goldemberg, 2007). Após a Revolução Industrial, o uso de carvão, petróleo e gás cresceu consideravelmente. Porém, devido a alta emissão de gases do efeito estufa liberados pelos combustíveis fósseis e pelo receio de escassez, buscou-se pelo aumento na utilização de fontes renováveis.

Com base nos dados publicados pelo Ministério de Minas e Energia (MME) (Gráfico 1), entre os anos de 2014 a 2020, no geral, houve um aumento na participação de energia renovável na matriz energética brasileira. O grupo de energia renovável inclui hidráulica e eletricidade, lenha e carvão vegetal, derivados da cana-de-açúcar, eólica, solar, lixívia, biodiesel, casca de arroz, biogás, resíduos de madeira, gás de carvão vegetal e capim elefante.



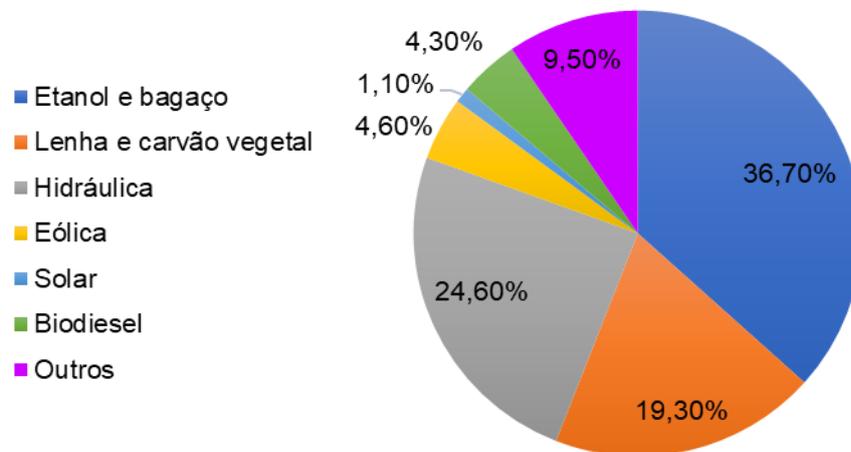
Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia (2016, 2018, 2020, 2022)

Ainda conforme apresentado no Gráfico 1, o ano de 2021 apresentou uma queda significativa na participação de energia renovável na matriz energética

brasileira em comparação ao ano de 2020. De acordo com o MME (2022), tal queda está relacionada ao grupo de energia hidráulica e eletricidade e derivados de cana-de-açúcar. A oferta hidráulica teve uma queda devido aos baixos níveis de chuva e a oferta de derivados de cana-de-açúcar foi prejudicada devido a condições climáticas adversas, como baixas temperaturas e estiagem durante o ciclo produtivo das lavouras.

No ano de 2021, a oferta interna de energia no Brasil foi composta por 55,3% de fontes não-renováveis, o que inclui petróleo e seus derivados, gás natural, carvão mineral e urânio, e 44,7% de fontes renováveis. Em relação as fontes renováveis, conforme disposto no Gráfico 2, os derivados de cana-de-açúcar (etanol e bagaço) tiveram destaque, com um percentual de 36,7%, seguido pela oferta hidráulica, com 24,6%, e pela lenha e carvão vegetal, com 19,3%. A partir da análise desses dados, nota-se a relevância da biomassa bagaço da cana-de-açúcar na matriz energética brasileira (MME, 2022).

**Gráfico 2 - Oferta Interna de Energia Renovável no Brasil em 2021**



Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia (2022)

### 3.2 Biomassa

O termo biomassa é usado para se referir a todo material orgânico, não fóssil, que contenha energia química em seu interior, como vegetações, árvores, lixo orgânico e resíduos de agricultura (Vidal; Hora, 2011). Os principais constituintes da biomassa são a celulose, hemicelulose e lignina, que são macromoléculas com alto peso molecular. A outra parcela dos constituintes da biomassa é formada por cinzas e pelos extrativos (gorduras, ceras, proteínas e ácidos graxos), que possuem baixo

peso molecular (Dayton; Foust, 2020).

A biomassa é tida como fonte natural de energia, pois contém energia química advinda dos átomos de carbono e hidrogênio contidos nas moléculas orgânicas oxidáveis. Para organização dessas moléculas e posterior produção de biomassa vegetal, o dióxido de carbono e a água, na presença de luz solar, são convertidos em combustível orgânico. O nome dado a esse processo é fotossíntese (IEE USP, c2023).

As principais vantagens no uso da biomassa em relação ao uso dos combustíveis fósseis são: diversificar a matriz energética brasileira para reduzir a dependência externa do país com combustíveis fósseis; contribuir para um desenvolvimento sustentável do país, principalmente utilizando mão de obra local, o que possibilita geração de energia em comunidades isoladas; e redução na emissão de gases do efeito estufa (Genovese; Udaeta; Galvão, 2006). Ademais, Cristellotti (2017) também apresenta como vantagem o baixo custo e o gerenciamento dos resíduos, uma vez que esses terão um destino apropriado.

De acordo com Lopes, Martins e Miranda (2019), no Brasil, o setor que apresenta o maior potencial energético para geração de energia é o agroindustrial, que compreende culturas agroenergéticas e resíduos e subprodutos de atividades agrícolas. Dentro dessa área, com base em dados publicados em 2022 pelo MME, as biomassas que recebem destaque para produção de energia são o bagaço da cana-de-açúcar e a casca de arroz. Entretanto, pode-se utilizar diferentes resíduos agroindustriais para tal, como os resíduos de indústrias vinícolas, fortemente presentes no Sul do país.

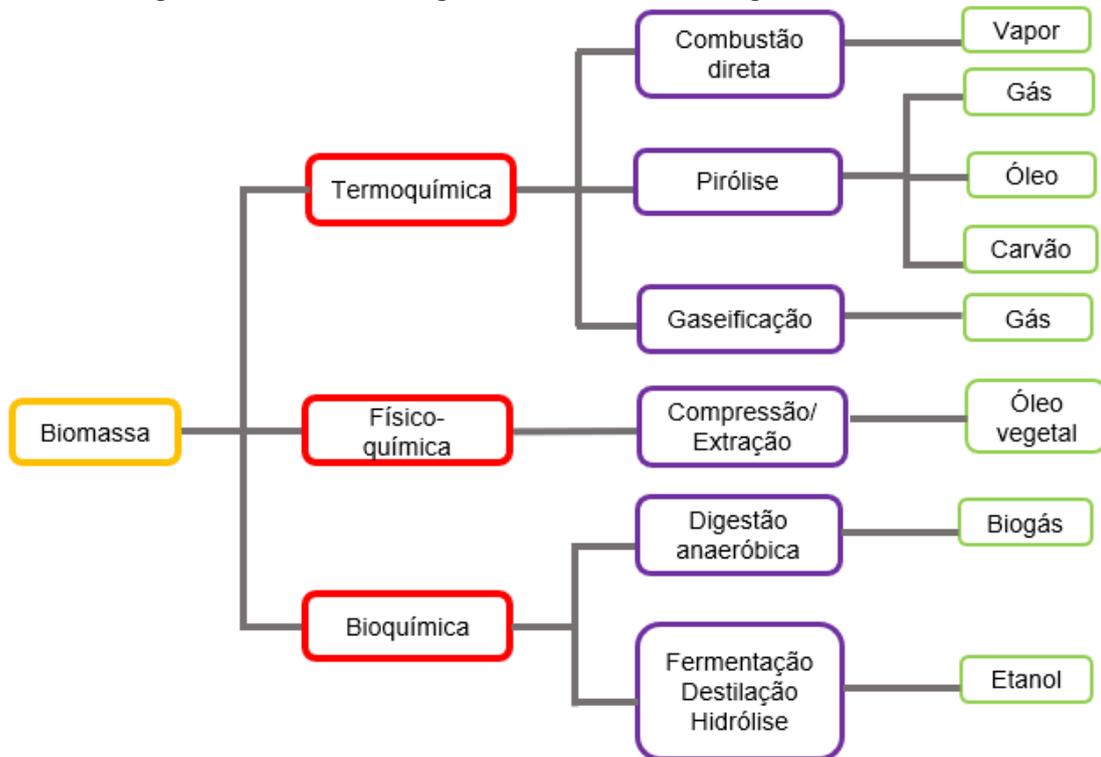
Com base nos dados publicados pela Organização Internacional do Vinho, em 2022, o Brasil ocupava a 15<sup>o</sup> posição na produção de vinho no mundo, com a produção estimada em 3,2 milhões de hectolitros de vinho por ano, resultando em toneladas de resíduos (Radar, 2023). Porém, desses resíduos gerados, apenas 3% passavam por algum processo de aproveitamento (Bastos, 2018), justificando a busca por alternativas para o seu uso.

### **3.3 Rotas termoquímicas para conversão de biomassa**

A biomassa pode ser convertida em energia através de diferentes rotas tecnológicas, conforme a Figura 1. Os processos de conversão são classificados

segundo a natureza dos processamentos primários aplicados às biomassas em: termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos (Cardoso, 2012; MME, 2007).

**Figura 1 - Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa**



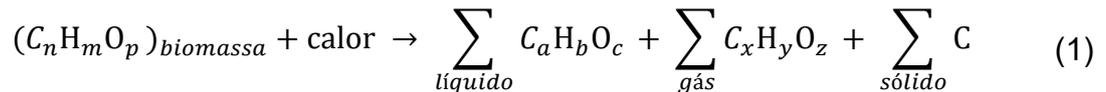
Fonte: Adaptado do MME (2007)

A combustão direta ocorre quando é fornecida uma quantidade suficiente de oxigênio para que ocorra a combustão completa do combustível. O produto desse processo consiste em um gás de combustão com uma alta temperatura composto majoritariamente por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Cardoso, 2012).

A gaseificação é uma tecnologia que consiste na utilização de uma substância a base de carbono, que sofre a conversão termoquímica em altas temperaturas e na presença de um agente oxidante (Rodrigues; Muniz; Marcilio, 2015). A quantidade de agente oxidante utilizada deve ser inferior à estequiométrica. O principal produto é um gás que consiste, basicamente, em monóxido de carbono combustível ( $\text{CO}$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) (MME, 2007).

A pirólise é um processo que ocorre quando se aplica calor a uma substância em ausência total de agente oxidante. Dessa forma, a pirólise é caracterizada como endotérmica, isto é, processo no qual ocorre absorção de calor. Além disso, esse processo ocorre em temperaturas relativamente baixas (em comparação aos demais processos termoquímicos), entre  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , e forma produtos em três estados:

sólido, como o carvão vegetal, líquido, chamado óleo pirolítico, e gasoso, conhecido como gás pirolítico (Basu, 2013). A fração sólida é composta principalmente por cinzas e carbono. A fração gasosa é formada por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos. Já a fração líquida é uma mistura complexa de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados (Lora *et al.*, 2012). A equação química que representa o processo de pirólise é apresentada na Equação 1 (Basu, 2013).



As características dos produtos da pirólise, tanto em relação a quantidade quanto a qualidade, dependem das condições de operação do processo. Dessa forma, é importante controlar a temperatura, a granulometria do material, a razão de aquecimento, o tempo de residência, o fluxo do fluido de trabalho e ter conhecimento das características da biomassa (Lora *et al.*, 2012). No Quadro 1 são apresentados os principais produtos obtidos de acordo com o tipo de pirólise, com base no tempo de residência, na taxa de aquecimento e na temperatura máxima de processo.

A co-pirólise é uma técnica na qual as operações realizadas são semelhantes ao processo de pirólise convencional. Entretanto, usa-se mais de uma matéria-prima, por isso o nome co-pirólise. Esse processo é utilizado para melhorar a quantidade e a qualidade dos produtos obtidos na pirólise (Morais, 2018) e para aproveitamento simultâneo de todas as matérias-primas disponíveis. Essa melhora pode ocorrer devido ao efeito de sinergismo entre as diferentes matérias-primas. O efeito sinérgico muitas vezes é observado na mudança da energia de ativação da reação da biomassa individual após esta ser misturada com outros resíduos, incluindo biomassas (Mallick *et al.*, 2018).

**Quadro 1 – Características de alguns processos de decomposição térmica**

Processo de Pirólise	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura Máxima (°C)	Produtos Principais
<b>Torrefação</b>	10-60 min	Muito baixa	280	Biomassa torrefada
<b>Carbonização</b>	Dias	Muito baixa	> 400	Carvão vegetal
<b>Rápida</b>	< 2 s	Muito alta	~ 500	Bio-óleo
<b>Flash</b>	< 1 s	Alta	< 650	Bio-óleo, produtos químicos, gás
<b>Ultrarrápida</b>	< 0.5 s	Muito alta	~ 1000	Produtos químicos, gás
<b>Vácuo</b>	2-30 s	Média	400	Bio-óleo
<b>Hidropirólise</b>	< 10 s	Alta	< 500	Bio-óleo
<b>Metanopirólise</b>	<10 s	Alta	> 700	Produtos químicos

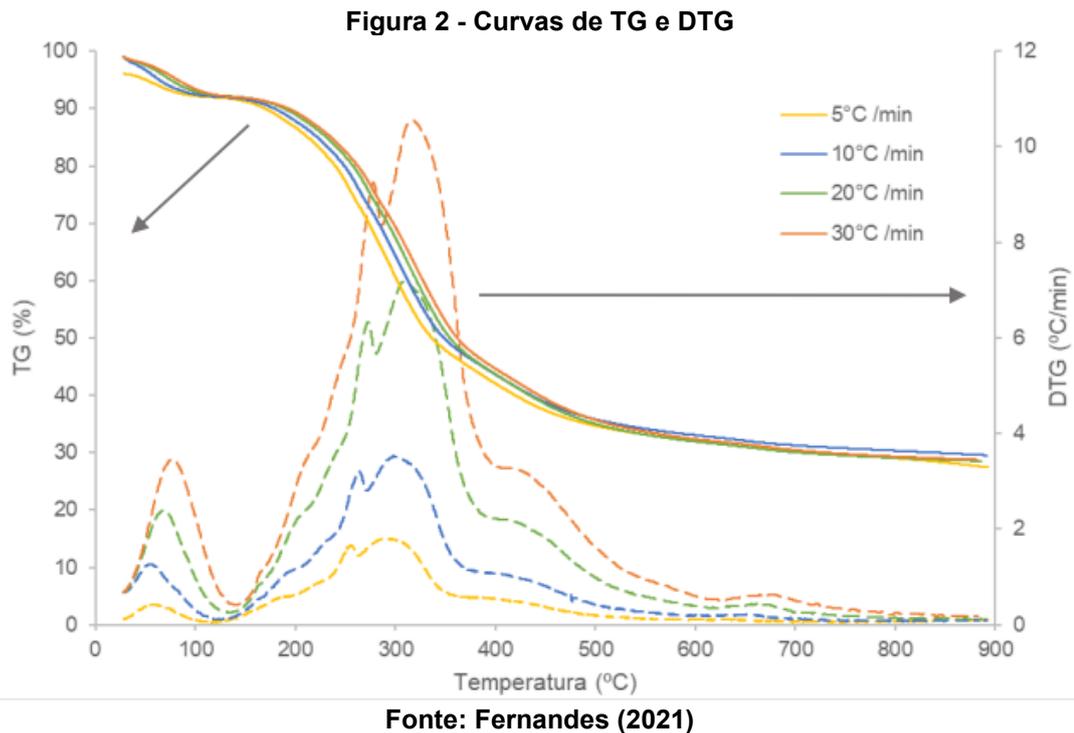
Fonte: Adaptado de Basu (2013)

### 3.4 Análise termoquímica

Para realizar o estudo termoquímico da pirólise são desenvolvidos experimentos em laboratório que avaliam a perda de massa da biomassa em função do tempo e da temperatura. O principal equipamento utilizado para essa finalidade é o Analisador Termogravimétrico (TGA), que mensura a perda de massa por termogravimetria (TG) em processo que pode ser realizado de duas maneiras: isotérmico ou não-isotérmico. No primeiro, a variação da massa da amostra é registrada em função do tempo e a temperatura é mantida constante. Já no segundo, a mudança de massa da amostra é constatada em função da variação da temperatura (Fernandes, 2021; Mothé e Azevedo, 2002). A partir dos dados obtidos em analisador termogravimétrico é possível calcular a derivada da massa em relação ao tempo ou a temperatura, sendo denominada Termogravimetria Derivada (DTG). Isso facilita a visualização e avaliação dos dados, uma vez que apresenta os picos de perda de massa.

A Figura 2 apresenta as etapas de perda de massa (TG e DTG) de um processo de pirólise que utiliza engaços de uva como matéria-prima. A análise foi realizada usando nitrogênio como gás de arraste e em razões de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C min<sup>-1</sup>. A partir das curvas, pode-se notar que a perda de umidade ocorre até aproximadamente 150 °C. Entre 150 e 600 °C ocorre de fato o processo de pirólise, sendo caracterizado por quatro picos correspondentes a volatilização dos compostos orgânicos presentes na biomassa. Ademais, é possível notar que, com o aumento da razão de aquecimento, a temperatura de pico é deslocada para frente, visto que a amostra possui um menor tempo de residência na zona de aquecimento, fazendo com que essa precise atingir maiores temperaturas para sua decomposição.

Com os dados obtidos no TGA é possível analisar os picos de decomposição da biomassa estudada, e, portanto, avaliar a faixa de temperatura na qual cada componente é liberado. Yang *et al.* (2007) publicou um estudo sobre as características da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina, principais componentes da biomassa. De acordo com o autor, a perda de massa da hemicelulose ocorre principalmente entre 220 e 315 °C. A celulose se decompõe em uma faixa de temperatura mais alta, de 315 a 400 °C. A lignina, por sua vez, se decompõe de forma lenta ao longo de toda faixa de temperatura. Por fim, segundo Mészáros, Jakab e Várhegyi (2007), os extratos orgânicos se decompõem majoritariamente entre 130 e 250 °C.



### 3.5 Estado da arte

Nesta seção, inicialmente, serão apresentados os dados de perda de massa, temperatura inicial e final de cada pico obtidos pela autora Flávia Soster Fernandes, no trabalho de conclusão de curso intitulado “Caracterização e Estudo Cinético da Pirólise de Subprodutos da Indústria Vitivinícola Visando seu Aproveitamento Energético”, publicado em 2021. O presente trabalho dá continuidade ao desenvolvido por Fernandes, sendo necessário tais dados. Em seguida, serão apresentados trabalhos sobre co-pirólise de biomassas distintas, estudadas em diferentes proporções. Os estudos na área de co-pirólise de biomassas são escassos. A maioria dos trabalhos utiliza misturas de biomassas com plástico ou carvão mineral. Dessa forma, foram encontrados poucos trabalhos na área de interesse deste estudo, justificando esta proposta e exaltando a inovação deste trabalho de conclusão de curso.

#### 3.5.1 Pirólise de engaço de uva, bagaço de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa

Fernandes (2021) estudou o aproveitamento de subprodutos de uma indústria vitivinícola por meio da pirólise individual de cada biomassa. As análises de TGA foram

feitas em razões de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C min<sup>-1</sup>. Entretanto, para fins comparativos para a seção de Resultados e Discussões, serão apresentados aqui apenas os dados referentes a razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> (Tabela 1).

**Tabela 1 - Dados da pirólise das três biomassas para razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>**

EU			BUV			BUG		
Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)
25	125	7,02	25	150	3,02	25	150	4,42
125	210	5,88	150	250	7,55	150	265	12,12
210	265	12,65	250	265	9,03	265	350	28,02
265	365	27,50	265	380	35,20	350	560	27,91
365	600	12,95	380	560	17,43	560	690	1,63
600	650	1,88	560	660	1,31	<b>Total de perda de massa (%)</b>		74,10
<b>Total de perda de massa (%)</b>		67,88	<b>Total de perda de massa (%)</b>		73,54			

**Fonte: Aatoria própria (2023)**

Nota-se que o total de perda de massa para as três biomassas são bastante semelhantes, sendo que a biomassa EU apresenta a menor perda de massa devido ao menor teor de matéria volátil. Além disso, verifica-se que as temperaturas iniciais e finais para cada etapa do processo são bastante semelhantes, com exceção das duas últimas etapas de decomposição da biomassa BUG. Isso ocorre porque nesta biomassa não foi identificado uma cauda referente a decomposição da lignina, como nas biomassas EU e BUV.

### 3.5.2 Co-pirólise de aguapé, *Thevetia peruviana* e bagaço de cana-de-açúcar

Muigai *et al.* (2020) estudaram a co-pirólise de três biomassas distintas em diferentes proporções mássicas, sendo elas binárias (1:0:1, 1:1:0 e 0:1:1) e ternárias (1:1:1, 2:1:1 e 3:1:1). As proporções apresentadas seguem a ordem a:b:c, sendo a=aguapé (WH), b=*Thevetia peruviana* (TP) e c=bagaço de cana-de-açúcar (SCB). As análises de TGA foram feitas em razões de aquecimento de 8, 10, 15 e 30 °C min<sup>-1</sup>. Comparando as blendas binárias e ternárias, maior energia de ativação foi observada para as blendas binárias. De acordo com os autores, isso é um indicativo de interações sinérgicas positivas entre os componentes das misturas ternárias.

Quanto a temperatura inicial de degradação, o início de T para misturas binárias foi TPSCB = 180°C, WHSCB = 185°C e WHSCB = 196°C. Para misturas ternárias, o início de T foi WH 311 = 170°C, WH 111 = 190°C e WH 211 = 192°C.

Segundo os autores, o aumento ou redução no início de T de uma biomassa individual após a mistura também pode ser uma consequência de efeitos sinérgicos durante a decomposição térmica. Ainda, a maior perda de massa ocorreu no segundo estágio de degradação, etapa em que ocorre perda significativa de massa devido à degradação, decomposição e liberação de matérias voláteis. A faixa de temperatura típica do segundo estágio de degradação para misturas binárias e ternárias é de 200 °C e 385 °C. A maior perda de massa no estágio 2, de 64,97%, foi observada para a mistura binária TPSCB, seguida por WHSCB (57,98%) e WHTP (50,76%). De forma similar, a maior perda de massa no estágio 2, de 56,93%, ocorreu para a mistura ternária WH 211, seguida por WH 111 (53,45%) e WH 311 (48%). Essas variações na perda de massa para as misturas podem ser atribuídas a vários graus de interações sinérgicas durante a degradação.

### 3.5.3 Co-pirólise de serragem, casca de arroz e pó de bambu

Mallick *et al.* (2018) estudaram a co-pirólise de três biomassas nas proporções de 1:1:0, 0:1:1 e 1:0:1. A ordem das biomassas é a:b:c, sendo a=serragem(SD), b=casca de arroz(RH) e c=pó de bambu(BD). As análises de TGA foram feitas em 10, 15, 20 e 30 °C min<sup>-1</sup>. Quando feita a comparação dos dados de TGA das biomassas individuais com suas misturas, os autores verificaram que o resíduo sólido (carvão) deixado no final da pirólise é de 8,74 e 18,73% em peso para misturas RH + SD e BD + SD, respectivamente. Esse valor é significativamente menor ao resíduo das biomassas individuais, que são de 21,29% em peso para SD, 20,45% em peso para BD e 32,62% em peso para RH. De acordo com os autores, isso representa uma possível consequência de efeitos sinérgicos positivos entre a pirólise de biomassas individuais, como o aumento catalítico da decomposição térmica da biomassa induzida pelo teor metálico de cinzas, ou maior taxa de aquecimento real devido à evolução de espécies gasosas quentes da decomposição térmica de matéria volátil. Já para mistura RH + BD, o resíduo de carvão durante a co-pirólise é de 24,26% em peso, sendo um valor intermediário entre os resíduos de carvão para biomassas individuais. Nesse caso, não são observados efeitos sinérgicos.

Os autores também avaliaram os efeitos sinérgicos em termos de mudança na energia de ativação ( $E_a$ ). A  $E_a$  das misturas de SD com RH e BD são menores do que a  $E_a$  da SD sozinha. Isso é atribuído ao maior teor de voláteis da RH e do BD, que

faz com que a decomposição dos componentes estruturados de hemicelulose e celulose na SD seja acelerada por esses extrativos. Da mesma forma, a  $E_a$  das misturas de RH com SD e BD são menores do que a  $E_a$  da RH sozinha. Entretanto, quando é feita a comparação da  $E_a$  do BD sozinho com a  $E_a$  de BD+RH e BD+SD, nota-se que a  $E_a$  aumenta, causando um efeito negativo.

#### 3.5.4 Co-pirólise de álamo e sargaço

Cheng *et al.* (2022) estudaram a co-pirólise de álamo e sargaço nas proporções de 8:2, 6:4, 4:6 e 2:8. A ordem das biomassas é a:b, sendo a=álamo e b=sargaço. As análises de TGA foram feitas na razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

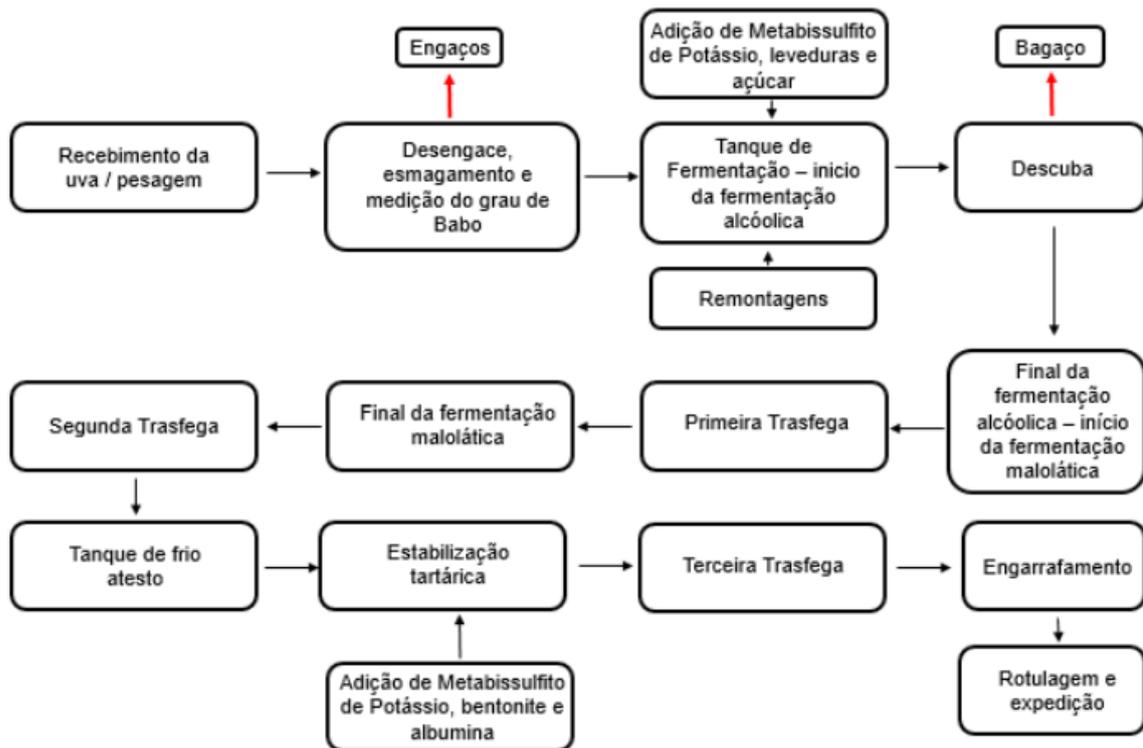
Os autores avaliaram a diferença entre a massa de sólido residual experimental e teórica ( $\Delta W$ ) para discutir a presença de efeitos sinérgicos entre o álamo e o sargaço. Segundo os autores, a matéria-prima mista começou a se decompor por volta de 260 °C, ponto no qual há uma queda no  $\Delta W$ , indicando efeito sinérgico. Eles atribuem esse efeito aos elementos de metal alcalino no sargaço, que promovem a pirólise do álamo. Os valores de  $\Delta W$  obtidos pelos autores são negativos, indicando que a massa de sólidos ao fim da pirólise foi menor que o esperado. Isso representa um efeito sinérgico positivo em todas as misturas estudadas. Além disso, na proporção de 2:3, entre 290 °C e 380 °C, os autores verificaram que a adição de sargaço reduziu a energia de ativação do álamo em até 65%. Isso indica um efeito sinérgico positivo, que resulta na necessidade de menos energia para que a reação ocorra. Os autores afirmam que o melhor efeito sinérgico ocorre quando a proporção de mistura de álamo e sargaço é de 4:6. Por fim, a partir das curvas TG de álamo e sargaço, pode-se perceber que, quando o álamo é misturado com sargaço, há uma diminuição na temperatura inicial de decomposição, aceleração na taxa de reação e amplificação na faixa de decomposição em comparação com a pirólise de álamo puro.

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

### 4.1 Preparação das biomassas

As biomassas estudadas são oriundas da vitivinícola familiar Batistella localizada na cidade de Barão do Cotegipe/RS. A primeira biomassa de engaços de uva (EU) é uma biomassa lenhosa considerada *in natura* por não participar do processo de fermentação. A segunda biomassa de bagaços de uva-vinificação (BUV) foi retirada após o processo de fabricação do vinho, realizado com as cascas e as sementes da uva. Além disso, nessa etapa, a uva recebe leveduras do gênero *Saccharomyces*, metabissulfito de potássio ( $K_2S_2O_5$ ) e açúcar. Por fim, a biomassa bagaço de uva-graspa (BUG) é oriunda da fabricação da graspa, feita a partir do processo de vinificação. O bagaço é adicionado ao alambique, juntamente com água, e fervido até aproximadamente 100 °C. O alambique possui uma camada de palha de trigo que pode influenciar no teor de extrativos. O fluxograma do processo de elaboração do vinho branco e tinto da vitivinícola pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma da elaboração do vinho branco e vinho tinto da vitivinícola Batistella



Fonte: Vinhos Batistella LTDA *apud* SOSTER (2021)

Como essas biomassas já foram estudadas por Soster (2021), as mesmas encontraram-se prontas para serem utilizadas. De forma sucinta, as biomassas passaram por uma etapa de pré-secagem a uma temperatura de 105 °C até obter constância na massa, foram moídas, peneiradas até se obter partículas de tamanho inferior à 250 µm e armazenadas em frascos fechados na ausência de ar. A Figura 4 apresenta a imagem das três biomassas que foram usadas.

**Figura 4 - Biomassas da indústria vitivinícola prontas para uso**



(a) Engaços de uva

(b) Bagaço de uva-vinificação



(c) Bagaço de uva-graspa

**Fonte: Autoria própria (2023)**

As biomassas foram misturadas em quatro proporções mássicas. Seguindo a ordem EU:BUV:BUG, as proporções foram de 1:1:1, 1:1:0, 1:0:1 e 0:1:1. Para garantir uma mistura adequada, as amostras foram submetidas à agitação utilizando um agitador de vortex modelo AP-59 (Phoenix Luferco, Brasil) a uma velocidade de 2500 rpm durante 2 min, conforme metodologia utilizada por Tariq *et al.* (2022).

## 4.2 Análises de caracterização

Neste estudo, foram feitas as análises lignocelulósica, imediata, elementar, de densidade aparente e poder calorífico superior das biomassas individuais. Todas as análises foram realizadas, no mínimo, em duplicata. A partir dos dados das biomassas individuais foi possível caracterizar cada mistura com base na fração mássica dos componentes.

### 4.2.1 Cálculo do erro

O desvio padrão ( $s$ ) é utilizado para indicar o grau de dispersão de um conjunto de dados em relação à média. Assim, quanto menor o desvio padrão, mais uniforme são os dados, e, quanto maior, mais dispersos. O desvio padrão foi calculado utilizando a Equação 2, em que  $x_i$  representa o valor obtido em uma medida,  $\bar{x}$  a média dos dados e  $N$  o número de medidas (Spiegel; Stephens, 2009).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=i}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2)$$

### 4.2.2 Análise lignocelulósica

A análise lignocelulósica é feita visando obter os teores de extrativos, celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa. Para encontrar o teor de extrativos, seguindo a norma T204 cm-97 (TAPPI, 2007), foi realizada uma extração por Soxhlet utilizando álcool etílico como solvente e 24 refluxos durante 4 a 5 h. Após isso, o solvente foi evaporado e o resíduo foi seco em estufa modelo A5-SED (DeLeo, Brasil) e pesado.

Os teores de  $\alpha$ -celulose e hemicelulose foram obtidos, inicialmente, a partir da análise do teor da holocelulose. Para obter o teor da holocelulose, foi seguido o protocolo descrito pela Embrapa dos Procedimentos para Análise Lignocelulósica (Morais *et al.*, 2010). Os solventes utilizados nesse processo foram água destilada, clorito de sódio e ácido acético glacial. A mistura foi aquecida em banho-maria a 70 °C por um período de 5 h. Após resfriada, a mistura foi filtrada a vácuo e o precipitado foi

seco para posterior pesagem. O teor de  $\alpha$ -celulose foi obtido após a degradação da holocelulose e o teor de hemicelulose foi encontrado pela diferença entre os valores de holocelulose e  $\alpha$ -celulose.

O teor total de lignina presente na amostra é dado pela soma entre a lignina solúvel e insolúvel. Para obter o teor de lignina foi utilizado o Método Klason Padrão, que é composto pelas normas T222 om-02 (TAPPI, 2006) e T UM 250 (TAPPI, 1991). As amostras passaram por um processo de pré-hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico, sendo aquecidas em banho termostático a 30 °C por 1 h. Em seguida, foi realizada uma hidrólise em autoclave modelo CS (*Logen Scientific*, Brasil). A solução passou por um processo de filtração a vácuo e o sólido retido foi seco em estufa para determinação gravimétrica (lignina insolúvel), enquanto o permeado foi levado para um espectrofotômetro UV-VIS modelo IL-0082 (Even, Brasil) para determinação do teor (lignina solúvel). Foi necessário corrigir o teor de lignina insolúvel com a subtração do valor obtido pelo teor de cinzas, visto que essas ficam retidas junto com a lignina insolúvel no filtro.

#### 4.2.3 Análise imediata

A análise imediata visa determinar os teores de umidade (U), material volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) presentes na biomassa. Para obter o teor de U, as amostras foram colocadas em cadinhos de cerâmica e inseridas no forno, a 105 °C, até haver constância na massa, conforme a norma CEN/TS 14774-1 (CEN/TS, 2004). Para obter o teor de MV, os cadinhos, agora tampados, foram colocados na mufla a 900 °C por 7 min, conforme a norma CEN/TS 15148 (CEN/TS, 2005). Para encontrar o teor de CZ, foi seguida a norma CEN/TS 14775 (CEN/TS, 2004), na qual as biomassas foram colocadas no forno, a 550 °C, por 2 h, em cápsulas abertas de cerâmica. Como os teores são obtidos em porcentagem, para se obter o teor de CF foi feita a diferença entre 100% e os demais teores. Todas as análises foram feitas em um forno mufla modelo 2000F.2MRP (Zezimaq, Brasil).

#### 4.2.4 Análise elementar

A análise elementar visa obter os teores dos elementos que compõem a biomassa, sendo eles: carbono (C); oxigênio (O); hidrogênio (H); nitrogênio (N); e

enxofre (S). Para obter os teores de C, H e N, foi realizada a análise na Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para tal, foi utilizado um analisador elementar EA1108 (*Fisons Instruments*, Estados Unidos) e um detector padrão CHNS-O. A técnica usada é baseada no método quantitativo de combustão dinâmica *flash*, em que a amostra é colocada em um recipiente de estanho, purgada com um fluxo contínuo de hélio e lançada em intervalos pré-definidos em um reator de combustão vertical mantido a 1020 °C. Posteriormente, o fluxo de hélio é enriquecido com oxigênio para que ocorra a oxidação completa da amostra. Os gases gerados no momento da combustão são direcionados para uma coluna cromatográfica para separação e posterior detecção.

A determinação do teor de enxofre foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). A análise foi realizada utilizando a técnica de Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), sendo que a digestão das amostras foi realizada utilizando o método de combustão em frasco de Schöniger. Nesse método, é adicionada uma solução absorvedora no frasco, e a amostra, envolta em papel filtro, é fixada na cesta de platina. Em seguida, é introduzido oxigênio gasoso no frasco e acendido o papel para queima da amostra. Por fim, após resfriamento e completa absorção dos produtos de oxidação, a solução absorvedora é analisada em ICP-OES modelo Arcos (*Spectro*). Como os teores são obtidos em porcentagem, para se obter o teor de O foi feita a diferença entre 100%, os demais teores e o teor de cinzas, visto que a análise não foi feita em base livre de cinzas.

#### 4.2.5 Poder calorífico superior

O poder calorífico representa o calor liberado durante o processo de combustão, podendo ser expresso em poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI). A diferença entre essas duas formas é que no PCI é subtraído a quantidade de calor latente necessária para a vaporização da água (Francesquett *et al.*, 2013). O poder calorífico superior (PCS) foi obtido no Laboratório de Bioprodutos e Energia da Biomassa (LABBIM) da Universidade Estadual do Pará (UEPA) – Unidade de Marabá – PA. Foi utilizada uma bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C1 RC2 Basic. A análise foi realizada com 0,5 g de amostra na presença de O<sub>2</sub>, mediante combustão total, com alta pressão e em uma câmara isolada do

ambiente, conforme norma NBR 11956/90 (ABNT, 1990).

#### 4.2.6 Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada seguindo a norma ASTM E873-82 (ASTM, 2013). A análise foi feita em base seca utilizando uma proveta graduada de 5 mL e uma balança analítica. A amostra foi introduzida na proveta até a marca de 5 mL e pesada para determinar a massa. A densidade aparente ( $\rho$ ) foi determinada conforme Equação 3, sendo  $m_{ap}$  massa da amostra + proveta,  $m_p$  e  $V_p$  massa e volume da proveta, respectivamente.

$$\rho \left[ \frac{kg}{m^3} \right] = \frac{m_{ap}[g] - m_p[g]}{V_p[mL]} * 1000 \quad (3)$$

#### 4.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR, Campus Pato Branco, utilizando um Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 (*TA Instruments*, Inglaterra). O TGA é um equipamento que permite medir a perda ou ganho de massa em função do tempo e da temperatura, obtendo, simultaneamente, a termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG). Foi utilizada a razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  para realizar a análise termogravimétrica das quatro amostras. Foi utilizado nitrogênio como gás de arraste, a uma vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Os testes foram realizados em duplicata, com uma massa inicial de 10 mg de amostra seca, até a temperatura final de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com a análise termogravimétrica, foram obtidos dados de massa, tempo e temperatura pelo *software TA Instruments*. Esses dados foram tratados usando o *software Microsoft Excel* e, a partir deles, foram gerados gráficos de TG e DTG.

#### 4.4 Sinergismo

A partir de uma análise nos dados de perda de massa obtidos no trabalho de Fernandes (2021), verificou-se que a perda de massa é independente da razão de

aquecimento, visto que as porcentagens são semelhantes para as diferentes razões. Assim, foi utilizada apenas a razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  para avaliar o efeito sinérgico. Tal efeito é atribuído a diferença entre a perda de massa experimental e teórica, dada pela Equação 4, em que  $W_{exp}$  representa a massa de sólido residual obtida no experimento e  $W_{cal}$  a massa de sólido residual teórica.

$$\Delta W = W_{exp} - W_{cal} \quad (4)$$

A perda de massa teórica é dada pela Equação 5, na qual  $x_i$  representa a fração de massa dos componentes na mistura e  $W_i$  a massa de sólido residual de cada componente separadamente pirolisado nas mesmas condições.

$$W_{cal} = x_1 W_1 + \dots + x_n W_n \quad (5)$$

O efeito é dito positivo se a perda de massa experimental for maior que a calculada. Isso significa que a massa de sólido residual experimental deve ser menor que a calculada, resultado em um  $\Delta W$  negativo. Caso contrário, o efeito é negativo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análises de caracterização

#### 5.1.1 Análise lignocelulósica

Na Tabela 2 estão dispostos os dados da análise lignocelulósica para as biomassas engaço de uva, bagaço de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa. Analisando a tabela, nota-se que as três biomassas são compostas, principalmente, por lignina, seguida de  $\alpha$ -celulose, extrativos e hemicelulose. A lignina é uma macromolécula fenólica e o componente mais difícil de ser degradado. Essa dificuldade está atrelada a estabilidade térmica causada pela reticulação entre as unidades de fenilpropano (Pasangulapati *et al.*, 2012). A  $\alpha$ -celulose é formada por um longo polímero de glicose sem ramificações, possuindo uma estrutura ordenada e forte. A hemicelulose apresenta uma estrutura aleatória, amorfa e rica em ramos, sendo constituída por vários sacarídeos. Essa estrutura possibilita fácil remoção dos ramos e degradação a baixas temperaturas (Yang *et al.*, 2007). Os extrativos são compostos não estruturais, solúveis, em sua maioria, em água e/ou vários solventes orgânicos (Faccini, 2012).

**Tabela 2 - Análise lignocelulósica para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa**

Biomassa	EU	BUV	BUG
Extrativos (%b.s.)	24,11 $\pm$ 0,98	25,39 $\pm$ 0,57	20,04 $\pm$ 0,09
Lignina (%b.s.)	36,93 $\pm$ 0,26	34,59 $\pm$ 1,54	40,12 $\pm$ 0,14
$\alpha$ -celulose (%b.s.)	21,17 $\pm$ 0,25	24,26 $\pm$ 1,05	21,14 $\pm$ 1,69
Hemicelulose (%b.s.)	17,79 $\pm$ 0,25	15,75 $\pm$ 1,05	18,69 $\pm$ 1,69

Fonte: Aatoria própria (2023)

Fakayode *et al.* (2023) realizaram uma revisão bibliográfica referente a biomassas lignocelulósicas e encontraram os teores de 30,40% de lignina, 17,20% de hemicelulose e 17,20% de  $\alpha$ -celulose para resíduos de uva. Nota-se que os valores referentes a hemicelulose para as três biomassas são bastante semelhantes ao encontrado na literatura. Já os teores de lignina e  $\alpha$ -celulose são maiores, apresentando uma diferença máxima de 10% para lignina e 7% para  $\alpha$ -celulose das amostras EU, BUV e BUG em relação ao encontrado por Fakayode *et al.* Essas variações nos teores são atribuídas as diferentes condições de clima e técnicas de

cultivo (Zubiolo *et al.*, 2021). Ademais, verifica-se que a predominância do teor de lignina nas biomassas estudadas está de acordo com o reportado na literatura.

### 5.1.2 Análise imediata

Na Tabela 3 são apresentados os dados da análise imediata referente as amostras de EU, BUV e BUG. Os dados de MV, CZ e CF estão de acordo com os obtidos pela autora Fernandes (2021), que realizou a análise para as mesmas amostras. Com relação a umidade, há uma leve diferença aos dados obtidos pela autora, que encontrou valores de 8,14% para EU, 3,71% para BUV e 3,02% para BUG. Essa diferença está atrelada ao período de armazenamento das amostras, que, por manipulação, absorveram umidade ambiente. Ademais, nota-se que as biomassas BUV e BUG apresentam menor teor de umidade quando comparadas a biomassa EU. Isso significa que as duas primeiras possuem umidade majoritariamente superficial, que teve fácil remoção na etapa de pré-secagem. Já a EU, que é uma biomassa *in natura*, possui, provavelmente, uma umidade intrínseca (Fernandes, 2021). O baixo percentual de umidade está relacionado a etapa de pré-secagem.

**Tabela 3 - Análise imediata para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa**

Biomassa	EU	BUV	BUG
U (%)	10,85 ± 0,36	6,55 ± 0,42	6,43 ± 0,37
MV (%b.s.)	69,08 ± 0,12	75,88 ± 0,29	75,25 ± 0,27
CZ (%b.s.)	4,08 ± 0,25	7,66 ± 0,96	4,61 ± 0,30
CF (%b.s.)	26,84 ± 0,43	16,46 ± 0,76	20,13 ± 0,47

Fonte: Autoria própria (2023)

Yin (2011) criou um banco de dados contendo as análises imediata e elementar de 44 biomassas. O autor observou que os conteúdos de MV, CF e CZ variam de 60-90%, 8-36% e 0,7-23%, respectivamente. Isso mostra que os resultados encontrados para as três biomassas oriundas da indústria vitivinícola encontram-se dentro das faixas estabelecidas na literatura para outras biomassas.

Segundo Virmond *et al.* (2012), o teor de matéria volátil determina a facilidade de ignição e queima dos sólidos. Assim, quanto maior o teor de MV, maior a facilidade de ignição da biomassa. O bagaço da cana-de-açúcar é uma das principais biomassas utilizadas para fins energéticos. Yin (2011) encontrou valores que variam de 81,5 a 83,66% para o teor de MV do bagaço da cana-de-açúcar. Dessa forma, verifica-se

que os valores encontrados para as biomassas BUV e BUG estão próximos dos obtidos para o bagaço da cana-de-açúcar. Quanto ao CF, altos teores indicam uma maior liberação de calor em processos como a combustão. Além disso, a proporção de CF para MV determina a estabilidade da chama durante o processo (Virmond *et al.*, 2012). Assim, a biomassa EU, que apresenta o menor teor de MV, possui o maior teor de CF, indicando que essa produz chamas mais estáveis e libera maior calor no processo de combustão.

Quanto ao teor de CZ, é desejável que esse seja baixo, visto que as cinzas causam incrustações nos equipamentos e estão relacionadas a liberação de compostos tóxicos para a atmosfera. O carvão é um combustível fóssil bastante utilizado na queima para geração de energia. Domenico *et al.* (2018) estudaram diferentes amostras de carvões minerais nacionais e observaram que as amostras apresentam alto teor de cinzas, variando entre 32 e 45,5%. Quando comparado a esses teores, verifica-se que a porcentagem de cinzas presentes nos EU, BUV e BUG são baixos, sendo uma boa alternativa para substituição do uso do carvão, reduzindo, assim, o impacto ambiental.

### 5.1.3 Análise elementar

Na Tabela 4 são apresentados os dados referentes a análise elementar para as três biomassas. A partir da análise, é possível verificar que as biomassas estudadas são compostas majoritariamente por carbono e oxigênio, que, em conjunto, constituem cerca de 85 a 91% das mesmas.

**Tabela 4 - Análise elementar para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa**

<b>Biomassa</b>	<b>EU</b>	<b>BUV</b>	<b>BUG</b>
<b>C (%)</b>	43,83 ± 2,26	49,45 ± 0,28	50,36 ± 0,28
<b>O (%)</b>	47,22 ± 2,26	35,79 ± 0,53	36,72 ± 0,16
<b>H (%)</b>	3,73 ± 0,00	4,72 ± 0,23	5,34 ± 0,07
<b>N (%)</b>	1,08 ± 0,00	2,23 ± 0,03	2,78 ± 0,06
<b>S (%)</b>	0,06 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,18 ± 0,00
<b>H/C</b>	1,02 ± 0,05	1,15 ± 0,05	1,27 ± 0,02
<b>O/C</b>	0,81 ± 0,08	0,54 ± 0,01	0,55 ± 0,01

**Fonte: Autoria própria (2023)**

Quando comparada aos combustíveis fósseis, a biomassa é reconhecida por possuir altos teores de oxigênio, o que diminui seu poder calorífico, uma vez que é

necessária mais energia para quebrar as ligações O=O (Basu, 2013). Já em relação ao carbono, um elevado teor impacta positivamente no poder calorífico, visto que há grande proporção de ligações químicas C-C. Ademais, quanto maior a relação H/C, menor a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada durante a queima, e quanto menor a relação O/C, maior será a eficiência do processo (Fernandes, 2021). A partir disso, a biomassa que melhor se enquadra nesses critérios é a BUG, pois possui o maior teor de C, teor de O próximo ao da biomassa BUV (menor teor de O), maior relação H/C e baixa relação O/C.

Em relação aos teores de N e S, é desejável que as biomassas apresentem valores baixos, uma vez que elevados teores podem produzir emissões tóxicas de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, causando danos ao meio ambiente (Damartzis *et al.*, 2011). Quando comparada as biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho, que possuem teor de N igual a 1,69% e 0,60% (Yin, 2011), respectivamente, verifica-se que as biomassas BUV e BUG possuem um elevado teor de N. Já a biomassa EU possui um teor de N inferior ao do bagaço de cana-de-açúcar e superior ao da palha de milho. Os teores de N das biomassas BUV e BUG são próximas aos da madeira de carvalho, que variam de 2,81 a 2,39% (Yin, 2011). Essa diferença de teor entre a biomassa *in natura* e as biomassas BUV e BUG ocorre devido aos processos envolvidos na fabricação do vinho e da graspa, conforme mostrado anteriormente no fluxograma da Figura 3.

Em relação aos teores de S, Yin (2011) encontrou valores que variam de 0,02% a 0,77% para diferentes biomassas. Assim, analisando os teores de S para as três biomassas estudadas, verifica-se que esses são relativamente baixos e que estão de acordo com os obtidos na literatura. A partir dessa análise, nota-se que a biomassa que apresenta os melhores teores de N e S para uso é a de engaços de uva.

#### 5.1.4 Poder calorífico superior

Os valores de PCS obtidos para as amostras de engaço de uva, bagaço de uva-vinificação e bagaço de uva-graspa são apresentados na Tabela 5. Juntamente, são apresentados dados de PCS obtidos na literatura para diferentes biomassas e para carvões minerais nacionais.

**Tabela 5 - Poder calorífico superior para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação, bagaço de uva-graspa, outras biomassas da literatura e carvão mineral**

<b>Matéria-prima</b>	<b>PCS (MJ/kg)</b>	<b>Fonte</b>
EU	17,07	Autoria própria, 2023
BUV	20,81	Autoria própria, 2023
BUG	21,83	Autoria própria, 2023
Bagaço de laranja	18,16	Alves <i>et al.</i> , 2020
Bagaço de cana-de-açúcar	18,89	Protásio <i>et al.</i> , 2013
Aparas de <i>pinus</i>	20,37	Protásio <i>et al.</i> , 2013
Carvão mineral	15,21 – 22,97	Domenico <i>et al.</i> , 2018

**Fonte: Autoria própria (2023)**

Analisando a Tabela 5, verifica-se que o PCS para a biomassa EU é menor que o das biomassas BUV e BUG. Isso possivelmente está relacionado ao maior teor de oxigênio presente na biomassa EU, conforme apresentado no item 5.1.3. Além disso, nota-se que o PCS para as biomassas BUV e BUG são maiores do que para as biomassas de bagaço de laranja e bagaço de cana-de-açúcar, sendo esta última bastante utilizada no Brasil para produção de energia. Quando comparado com as aparas de *pinus*, observa-se que o PCS da BUV é semelhante, e da BUG é superior. Os *pinus*, por serem madeira, também são bastante utilizados para geração de energia. Quanto ao carvão mineral, Domenico *et al.* (2018) estudou quatro tipos de carvão betuminosos e sub-betuminosos nacionais e encontrou valores de PCS que variam de 15,21 a 22,97 MJ/kg. A partir disso, verifica-se que os valores de PCS obtidos para as biomassas EU, BUV e BUG encontram-se próximos dos obtidos até mesmo para os carvões minerais. Com base no exposto, pode-se dizer que os subprodutos da indústria vitivinícola possuem alto potencial para geração de energia, sendo altamente atrativos em termos ambientais quando comparados aos combustíveis fósseis citados.

#### 5.1.5 Densidade aparente

Na Tabela 6 são apresentando os valores encontrados para a densidade aparente das três biomassas estudadas. Também são apresentados os valores encontrados na literatura para outras biomassas.

**Tabela 6 - Densidade aparente para engaços de uva, bagaços de uva-vinificação, bagaço de uva-graspa e outras biomassas da literatura**

<b>Biomassa</b>	<b><math>\rho</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Fonte</b>
EU	451,9 ± 0,99	Autoria própria, 2023
BUV	547,65 ± 2,33	Autoria própria, 2023
BUG	422,4 ± 0,28	Autoria própria, 2023

Resíduo do milho	212,82 ± 1,74	Cenci, 2022
Casca de pinhão	333,12 ± 7,55	Mizobata, 2022
Bagaço da cana-de-açúcar	103,94	Protásio et al., 2013

**Fonte: Autoria própria (2023)**

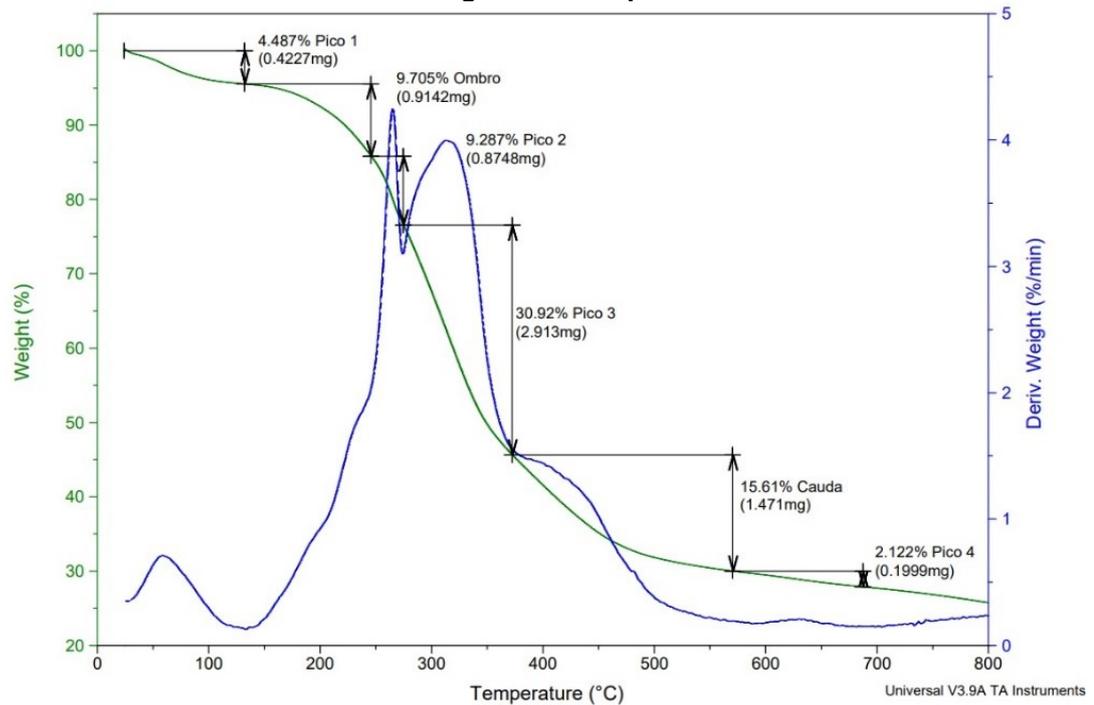
Comparando os resultados encontrados para as três biomassas deste trabalho com os obtidos na literatura, verifica-se que as densidades do EU, BUV e BUG são superiores. Além disso, dentre as três biomassas estudadas, a que apresentou maior densidade foi a BUV e menor, a BUG. Uma alta densidade facilita o transporte e armazenamento da biomassa, visto que a massa ocupada por volume é maior, reduzindo custos. Entretanto, altos valores de densidade podem dificultar o aquecimento da amostra e reduzir a velocidade de conversão.

Vale salientar que a análise de densidade aparente foi realizada com a amostra seca, moída e peneirada para que pudesse ser comparada com dados da literatura. Entretanto, na prática industrial, esse processo geralmente não é realizado, podendo causar discrepância nos valores de densidade aparente em relação aos obtidos neste estudo.

## 5.2 Análise termogravimétrica

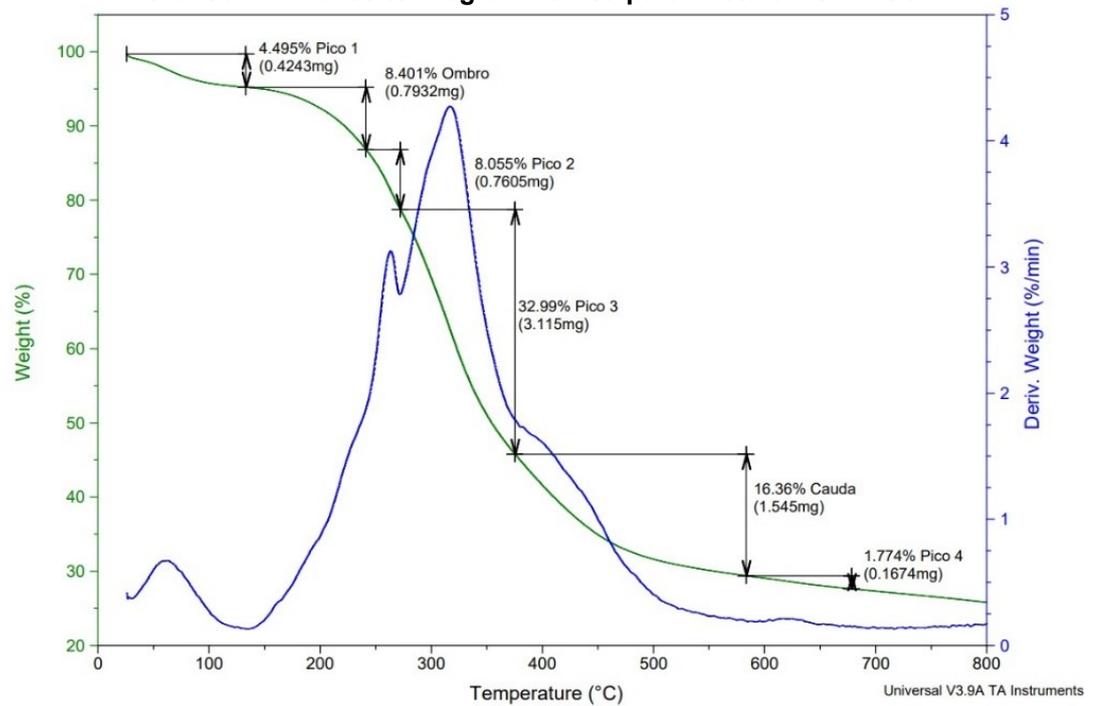
Nos Gráficos 3, 4, 5 e 6 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica para as quatro misturas de biomassas estudadas. Nestes gráficos, tem-se a perda de massa em função da temperatura (TG) e a primeira derivada de perda de massa (DTG), também em função da temperatura, para a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Em todos os gráficos, o eixo x é apresentado apenas até a temperatura de 800 °C porque, após isso, nenhum fenômeno foi observado.

**Gráfico 3 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV**



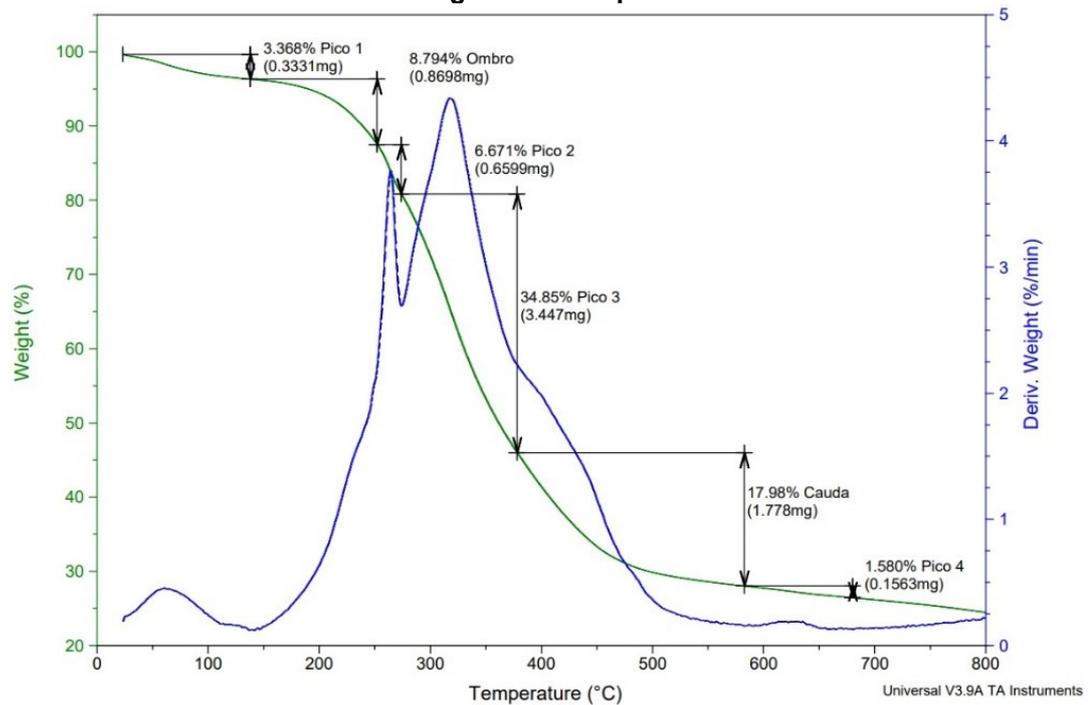
Fonte: Autoria própria (2023)

**Gráfico 4 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUG**



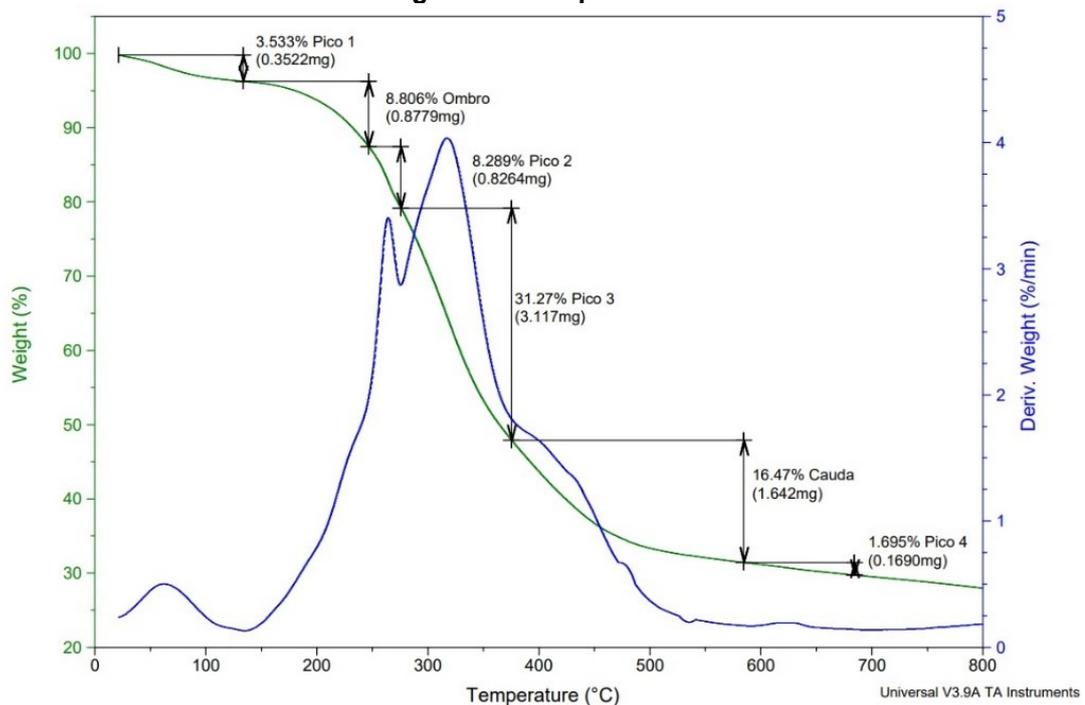
Fonte: Autoria própria (2023)

**Gráfico 5 - Análise termogravimétrica para mistura BUV + BUG**



Fonte: Autoria própria (2023)

**Gráfico 6 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV + BUG**



Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos gráficos, foram obtidos os principais dados referentes ao processo de pirólise, sendo eles as temperaturas iniciais ( $T_i$ ) e finais ( $T_f$ ) de cada pico, ombro e cauda, bem como a perda de massa correspondente a cada etapa (Tabela 7).

Tabela 7 - Dados do processo de pirólise para as quatro misturas

EU + BUV			EU + BUG		
Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)
26,5	132,06	4,49	25,70	132,87	4,50
132,06	245,69	9,71	132,87	240,85	8,40
245,69	275,50	9,29	240,85	271,47	8,06
275,50	372,20	30,92	271,47	376,23	32,99
372,20	571,24	15,61	376,23	583,32	16,36
571,24	687,28	2,12	583,32	679,22	1,77
<b>Total de perda de massa (%)</b>		72,13	<b>Total de perda de massa (%)</b>		72,08
BUV + BUG			EU + BUV + BUG		
Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)
23,30	137,70	3,37	21,48	133,07	3,53
137,70	252,94	8,79	133,07	246,75	8,81
252,94	273,89	6,67	246,75	275,86	8,29
273,89	378,65	34,85	275,86	374,99	31,27
378,65	583,32	17,98	374,99	584,17	16,47
583,32	680,83	1,58	584,17	685,12	1,70
<b>Total de perda de massa (%)</b>		73,24	<b>Total de perda de massa (%)</b>		70,06

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando os gráficos, nota-se que as misturas seguem o mesmo padrão das biomassas individuais, conforme disposto por Fernandes (2021), apresentando quatro picos, um ombro e uma cauda. Segundo Mallick *et al.* (2018), a primeira etapa, até 220 °C, que compreende o pico 1 e o ombro, está relacionada à perda de água e degradação de componentes de baixo peso molecular, como os extrativos. Assim, o pico 1 caracteriza a perda de água, enquanto o ombro provavelmente caracteriza a degradação de extrativos. Analisando apenas o ombro, observa-se que a mistura que apresenta maior teor de extrativos é a EU + BUV. Segundo Mallick *et al.* (2018), os compostos de baixo peso molecular apresentam alta volatilidade e podem acelerar o processo de degradação.

Entre 220 °C e 400 °C ocorre a perda de hemicelulose e celulose. Mais especificamente, a perda de massa da hemicelulose ocorre, principalmente, entre 220 e 315 °C e de celulose, em uma faixa de temperatura mais alta, de 315 a 400 °C (Yang *et al.*, 2007). Assim, no pico 2 ocorre a degradação da hemicelulose e no pico 3, a degradação de hemicelulose e  $\alpha$ -celulose. Quando somada as perdas de massas que ocorrem nos picos 2 e 3, nota-se que é muito semelhante ao somatório do teor de hemicelulose e  $\alpha$ -celulose apresentados no tópico 5.1.1, de aproximadamente 40% para todas as misturas, sendo que a maior porcentagem ocorre na mistura de BUV + BUG. A lignina se decompõe de forma lenta ao longo de toda faixa de temperatura

(Yang *et al.*, 2007). Entretanto, a maior perda de massa ocorre a partir de 360 °C, até 800 °C. Nessa faixa, encontra-se a cauda e o pico 4 que, quando somados, variam de 17,73% a 19,56%. Essa porcentagem é inferior ao teor de lignina obtido na análise lignocelulósica, significando que nem toda lignina foi degradada e parte se encontra junto ao resíduo sólido. Novamente, a mistura que apresenta maior perda de massa nessa região é a BUV + BUG. O pico 4 não é característico para todas as biomassas. Mallick *et al.* (2018) estudou a serragem, pó de bambu e casca de arroz e não relatou a presença de picos ao fim do processo de pirólise. Já Cheng *et al.* (2022) estudaram o choupo e sargaço e também identificaram um pico semelhante a esse, atribuindo-o a decomposição de compostos inorgânicos.

Quando comparadas as amostras individuais apresentadas por Fernandes (2021) com as misturas, descontando a perda de massa relacionada a umidade, nota-se que as misturas entre EU + BUV, EU + BUG e EU + BUV + BUG apresentam maior perda de massa em relação à EU pura, sendo essa de aproximadamente 7% para as duas primeiras e 6% para a terceira. Uma maior perda de massa indica que mais biomassa foi transformada em energia. Em relação a mistura de BUV com as outras biomassas, tem-se uma leve diminuição na perda de massa quando comparada a mistura EU + BUV e a EU + BUV + BUG com a biomassa pura de BUV, estando em torno de 3% para a primeira e 4% para a segunda. Já para a mistura BUV + BUG não há grande diferença. Por fim, comparando a amostra pura de BUG com a mistura EU + BUG, nota-se uma redução de aproximadamente 2% na perda de massa e 3% em relação a mistura EU + BUV + BUG. Já para a mistura BUV + BUG, novamente, não há diferenças significativas. A partir do exposto, nota-se que é melhor realizar a pirólise da biomassa EU misturada.

Na Tabela 8, são apresentados os dados de massa de sólido residual ( $\Delta W$ ) obtidos experimentalmente e teoricamente para cada mistura, subtraindo a massa referente a perda de umidade.

**Tabela 8 - Massa de sólido residual**

Mistura	$\Delta W$ Experimental (%)	$\Delta W$ Teórico (%)
EU + BUV	32,36	34,31
EU + BUG	32,42	34,73
BUV + BUG	30,13	30,00
EU + BUV + BUG	29,94	32,98

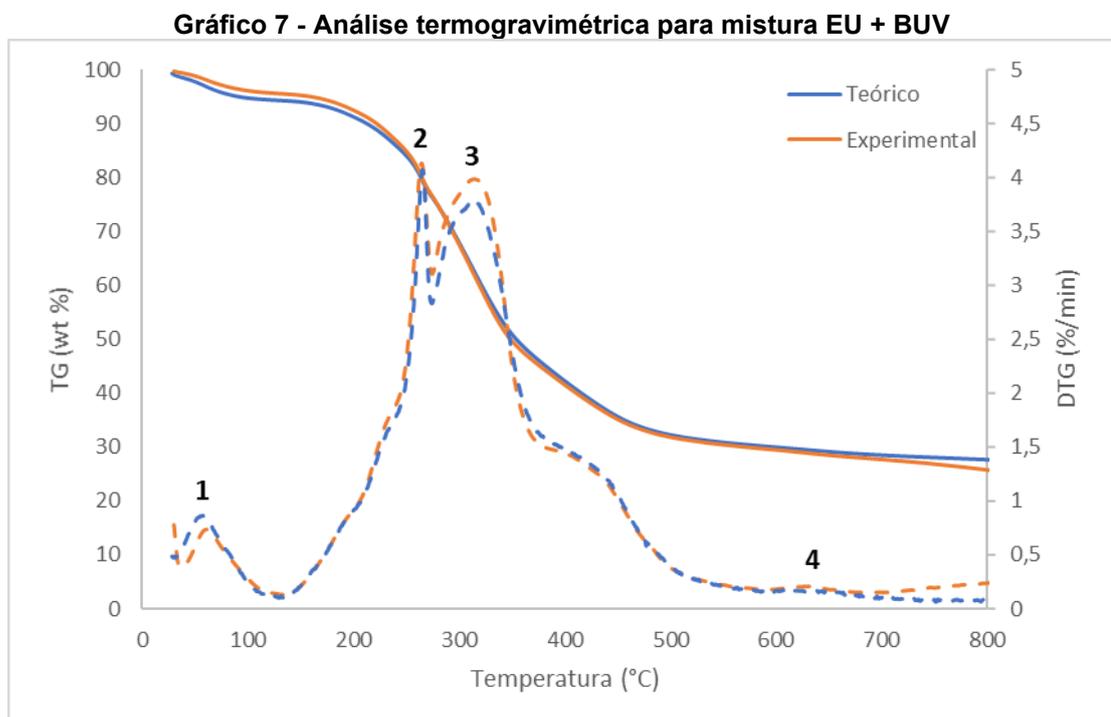
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Tabela 8, verifica-se que a massa de sólido residual obtida ao

final do processo é inferior ao esperado para as misturas de EU + BUV, EU + BUG e EU + BUV + BUG. Nesse caso, o valor esperado seria a média aritmética entre a massa de sólido residual das amostras puras, sendo que essa massa, para EU é de 39,14%, para BUV é 29,48% e para BUG é 30,32%. Já para a mistura BUV + BUG, a massa de sólido residual foi a esperada. Uma massa de sólido residual inferior é preferível pelo fato de que mais biomassa foi consumida e transformada em energia. Em relação as temperaturas iniciais e finais, não é constatada uma grande diferença que possa ser resultado de algum fenômeno, visto que as temperaturas estão próximas das temperaturas iniciais e finais das amostras individuais.

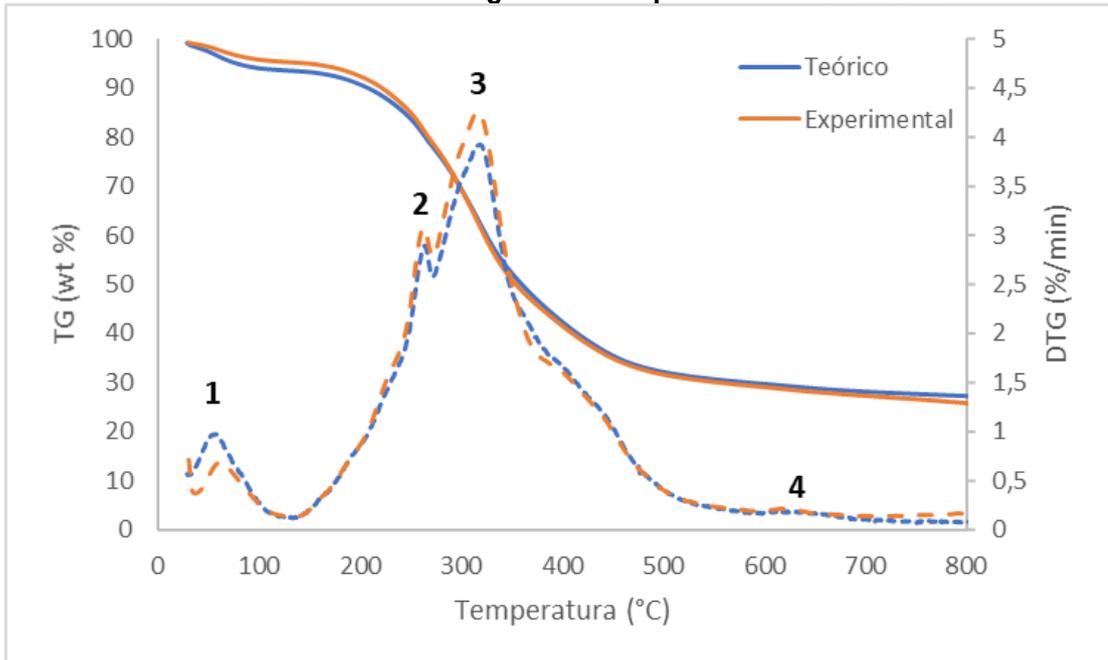
### 5.3 Efeito sinérgico

Nos Gráficos 7, 8, 9 e 10 são apresentados os resultados teóricos e experimentais da análise termogravimétrica realizada para as quatro misturas. Para avaliar a temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e velocidade de decomposição, também chamada de reatividade, foram identificados quatro picos nas figuras. Não será possível avaliar os ombros e caudas quantitativamente, por não formarem um pico.



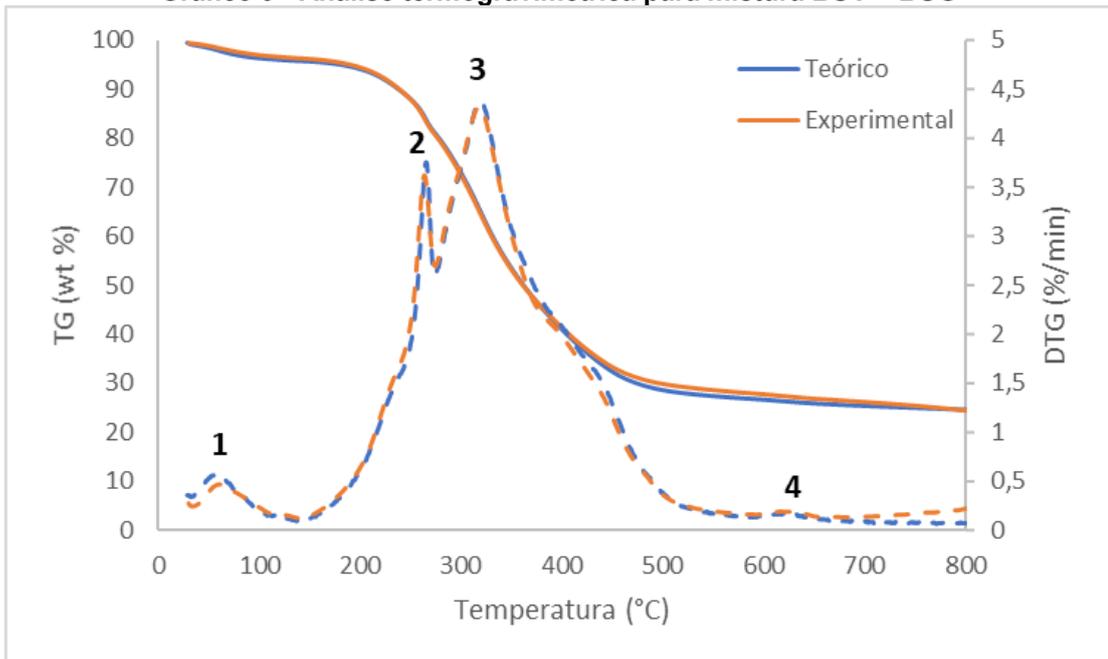
Fonte: Autoria própria (2023)

**Gráfico 8 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUG**



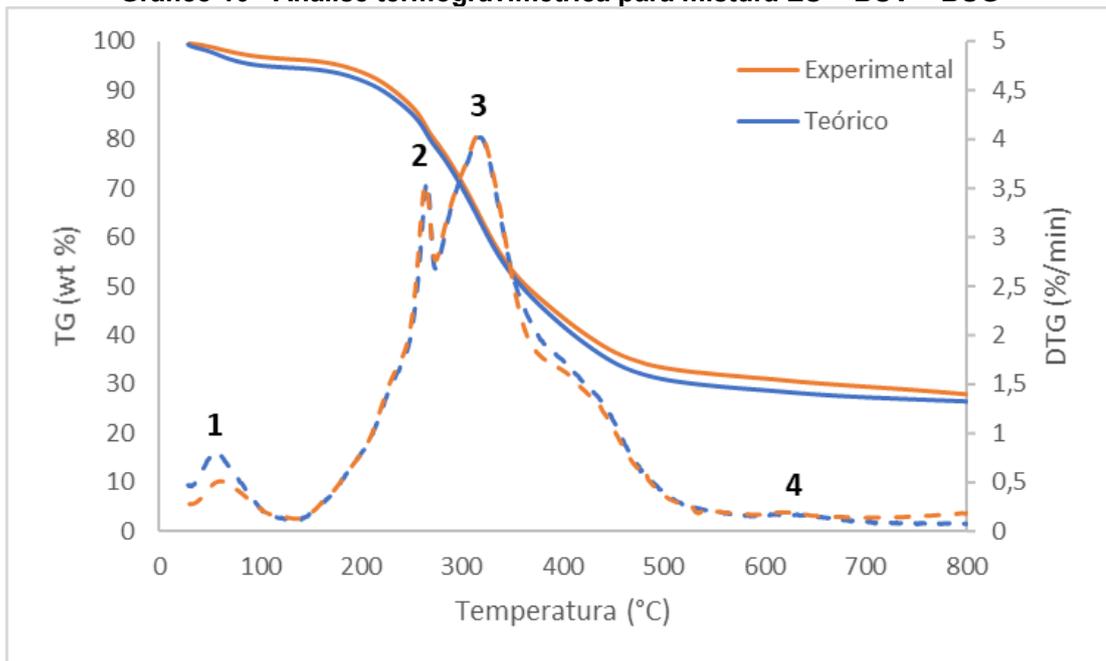
Fonte: Autoria própria (2023)

**Gráfico 9 - Análise termogravimétrica para mistura BUV + BUG**



Fonte: Autoria própria (2023)

Gráfico 10 - Análise termogravimétrica para mistura EU + BUV + BUG



Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando as curvas de TG, não é possível observar efeito sinérgico significativo para as misturas binárias, visto que a principal diferença entre a perda de massa experimental e teórica ocorre no início na curva, estando relacionada a perda de umidade. Já para a mistura ternária, nota-se uma diferença significativa a partir da temperatura de aproximadamente 350 °C, sendo que a perda de massa experimental foi menor do que a teórica, representando um efeito sinérgico negativo.

A partir da análise das curvas de DTG verifica-se que o pico 1 apresenta variações entre a perda de massa experimental e teórica para todas as misturas. Porém, tal pico está atrelado a perda de massa por umidade, não fazendo parte, de fato, do processo de pirólise. A principal diferença é avaliada no pico 3, para as misturas EU + BUV e EU + BUG (Tabela 9).

Tabela 9 - Temperatura máxima e velocidade de decomposição para as misturas EU + BUV e EU + BUG

Mistura	T <sub>máx</sub> (°C)		Velocidade de decomposição (% min <sup>-1</sup> )	
	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica
EU + BUV	321,36	317,38	4,17	3,76
EU + BUG	320,00	327,00	4,19	3,85

Fonte: Autoria própria (2023)

Para a mistura EU + BUV, a T<sub>máx</sub> e a velocidade de decomposição experimental são maiores que a teórica. Já para a mistura EU + BUG, a T<sub>máx</sub> experimental é menor que a teórica e a velocidade de decomposição, maior.

Temperaturas inferiores são preferíveis porque significam que menos energia é necessária para pirolisar a biomassa. Além disso, quanto maior a velocidade de decomposição, mais rápida a conversão da biomassa em energia. Dessa forma, a mistura que apresentou maior potencial de uso, com base na  $T_{m\acute{a}x}$  e na velocidade de decomposição, é a EU + BUG. Essas diferenças entre os valores teóricos e experimentais estão associadas aos efeitos sinérgicos que ocorrem quando as biomassas são misturadas. Segundo Muigai *et al.* (2020) e Salema *et al.* (2019), os efeitos sinérgicos são consequência de mudanças no mecanismo de reação, que é complexo de prever.

Conforme exposto por Muigai *et al.* (2020) e apresentado no tópico 3.5.2, para as misturas de aguapé, *Thevetia peruviana* e bagaço de cana-de-açúcar, entre as temperaturas de 200 °C a 385 °C, no geral, houve maior variação entre as perdas de massa para as misturas binárias e ternárias, podendo ser uma consequência de efeitos sinérgicos que ocorrem durante a decomposição térmica. Analisando a mistura de EU + BUG, nota-se que o principal efeito sinérgico ocorre na mesma faixa de temperatura.

Nas misturas binárias de serragem, casca de arroz e pó de bambu estudadas por Mallick *et al.* (2018), o efeito sinérgico é mais notório na mistura de casca de arroz e serragem. Para essa, a diferença entre a perda de massa experimental e teórica é muito maior do que para a mistura EU + BUG. Isso ocorre porque as biomassas de casca de arroz e serragem possuem mais diferenças em sua composição quando comparadas as biomassas EU e BUV, que possuem características bastante semelhantes. Mesmo que a diferença experimental e teórica para a mistura EU + BUG não seja tão grande, quando aplicado em escala industrial, pode trazer ótimos resultados.

## 6 CONCLUSÃO

A partir das análises de caracterização físico-química, foi possível avaliar o potencial energético das três biomassas. Verifica-se que essas são compostas majoritariamente por lignina que, do ponto de vista de decomposição térmica, reduz a velocidade de degradação. Em relação aos teores obtidos nas análises imediata e elementar e ao poder calorífico superior, nota-se que esses estão de acordo com a literatura e que apresentam valores satisfatórios que caracterizam os resíduos oriundos da indústria vitivinícola como uma ótima opção para geração de energia limpa. Por fim, constatou-se que as três biomassas possuem elevada densidade aparente, facilitando o transporte e armazenamento.

Quanto a avaliação da decomposição térmica e caracterização das etapas do processo, para todas as misturas, verificou-se a presença de quatro picos, um ombro e uma cauda. O pico 1 caracteriza a perda de umidade e o ombro, a degradação de extrativos. No pico 2 ocorre a degradação de hemicelulose e no pico 3, parte da hemicelulose e a  $\alpha$ -celulose. A cauda é referente a perda de massa da lignina, enquanto o pico 4 refere-se a decomposição de compostos inorgânicos.

Comparando os dados obtidos para as misturas com os das biomassas puras, não foram verificadas diferenças significativas nas temperaturas iniciais e finais de cada etapa do processo. Quanto a massa de sólido residual obtida ao fim do processo, verifica-se que essa é inferior ao esperado para as misturas que contém engaços de uva, representando que mais biomassa foi pirolisada, gerando mais energia. Já para a mistura BUV + BUG, a massa de sólido residual obtida é igual a teórica.

Foi avaliada a presença de efeitos sinérgicos nas misturas e identificado a mistura com maior potencial de uso. Analisando a TG, percebe-se que a mistura ternária apresentou efeito sinérgico negativo, indicando que não é proveitoso para a indústria pirolisar as três biomassas juntas. A partir da análise de DTG, verifica-se efeito sinérgico nas misturas binárias com EU, sendo que a mistura entre EU + BUG foi a que apresentou melhor efeito sinérgico, indicando que há vantagens em realizar a co-pirólise dessa mistura. Em pequena escala, o efeito sinérgico não parece tão significativo. Porém, para aplicações em larga escala, tal efeito pode se refletir na redução dos custos associados ao processo de pirólise, como custos operacionais (especialmente energéticos), e até mesmo custos de instalação (como o uso de reatores menores). Quanto a mistura BUV + BUG, não foram observados efeitos

sinérgicos. Assim, fica a critério da empresa a maneira como prefere tratar esses resíduos, se de forma individual ou misturados.

Por fim, para estudos futuros, sugere-se estudar os parâmetros cinéticos referente ao processo de pirólise para as quatro misturas, a fim de se avaliar, principalmente, se há mudança na energia de ativação. Ademais, após verificar que a mistura entre EU + BUG é a que apresenta melhor efeito sinérgico, é possível fazer a análise dessa mistura utilizando outras proporções mássicas.

## REFERÊNCIAS

ALVES, J. L. F. et al. Lignocellulosic Residues from the Brazilian Juice Processing Industry as Novel Sustainable Sources for Bioenergy Production: Preliminary Assessment Using Physicochemical Characteristics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1939–1948, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11956**: coque: determinação do poder calorífico superior: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1990. 6 p.

**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, 2018.

BASTOS, A. Cientistas desenvolvem produtos com resíduos da indústria vinícola. **Embrapa**, Brasília, 19 de jun. de 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/34950363/cientistas-desenvolvem-produtos-com-residuos-da-industria-vinicola>. Acesso em: 14 de fev. 2022.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2. ed. San Diego: [s.n.], 2013.

CARDOSO, B. M. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. Orientador: Jorge Luiz do Nascimento. 2012. 112f. TCC (graduação) – Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CENCI, G. B. **AVALIAÇÃO DA COMBUSTÃO DE UM RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO E OBTENÇÃO DO PODER CALORÍFICO POR DIFERENTES METODOLOGIAS**. Orientadora: Michele Di Domenico. 2022. 54f. TCC (graduação) – Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2022.

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

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

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

CHENG, Z. *et al.* Studies on synergistic effects in co-pyrolysis of sargassum and poplar: Thermal behavior and kinetics. **Journal of Analytical and Applied**

**Pyrolysis**, v.167, out. 2022.

Conceituando Biomassa. **Bio energia**, Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo (IEE USP), 2023. Disponível em: <http://gbio.webhostusp.sti.usp.br/?q=pt-br/livro/conceituando-biomassa>. Acesso em: 13 fev. 2023.

CRISTELLOTTI, M. **Biomassa residual brasileira**: modelagem de uma base de dados relacional em função da produção de biogás. Orientador: Carlos Alberto Nunes Cosenza. 2016. 122f. Tese de doutorado – Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

DAMARTZIS, T. *et al.* Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6230-6238, 2011.

DAYTON, D. C.; FOUST, T. D. **Analytical Methods for Biomass Characterization and Conversion**. 1. ed. Elsevier, 2020.

DOMENICO, M. D. *et al.* Gasification of Brazilian coal-chars with CO<sub>2</sub>: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, p.-158-168, 2018.

FACCINI, C. S. **Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos da indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa**. 2012. 140f. Tese (Doutorado) – Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FAKAYODE, O. A. *et al.* State-of-the-art co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomass feedstocks for improved bio-oil production - A review. **Fuel**, v. 332, n. 126071, 2023.

FERNANDES, F. S. **Caracterização e Estudo Cinético da Pirólise de Subprodutos da Indústria Vitivinícola Visando seu Aproveitamento Energético**. Orientadora: Michele Di Domenico. 2021. 61f. TCC (graduação) – Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Tradução de Verônica Calado e Neuman S. de Resende. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

FRANCESQUET, J. Z. *et al.* Determinação do Poder Calorífico de Amostras de Gasolina Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Regressão Multivariada. **Orbital**, v. 5, n. 2, 2013.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVAO, L. C. R. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no brasil e no mundo. **SciELO**, Encontro de Energia no Meio Rural, v.2, n.6, 2006.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de uva**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/uva/br>. Acesso em: 11

dez. 2023.

LOPES, K.; MARTINS, E. M.; MIRANDA, R. L. de. A Potencialidade Energética da Biomassa no Brasil. **Revista Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, UNESC, v.5, n.1, p.94-106, 2019.

LORA, E. E. S. *et al.* **Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. Biocombustíveis - volume 1. 2012. p. 411–498.

LUCON, O.; GOLDEMBERG, J. Energia e Meio Ambiente no Brasil. **SciELO**, Estudos Avançados, v.21, n.59, abr. 2007.

MALLICK, D. *et al.* Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v.261, p.394-305, 2018.

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. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 61-70, 2007.

MIZOBATA, A. A. **CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA PIRÓLISE E DA COMBUSTÃO DA CASCA DE PINHÃO VISANDO SEU APROVEITAMENTO ENERGÉTICO**. Orientadora: Michele Di Domenico. 2022. 54f. TCC (graduação) – Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2022.

MME (Brasil); Colaboração Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Plano Nacional de Energia**, 2030. Brasília, 2007. Ministério das Minas e Energia – MME.

MME. **RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - EXERCÍCIO DE 2015**. Brasília - DF, 2016.

MME. **RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - EXERCÍCIO DE 2017**. Brasília - DF, 2018.

MME. **RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - EXERCÍCIO DE 2019**. Brasília - DF, 2020.

MME. **RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - EXERCÍCIO DE 2021**. Brasília - DF, 2022.

MORAIS, E. K. L. de. **Co-Pirólise Catalítica de Resíduo de Polietileno e Biomassa de Eucalipto para Obtenção de Bio-Óleo**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. **Embrapa**, Campina Grande, ed. 1, p. 54, 2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. Ieditora, 2002. 300 p.

MUIGAI *et al.* Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis. **Biomass and Bioenergy**, v.143. Artigo 105839, 2020.

PASANGULAPATI, V. *et al.* Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 663-669, 2012.

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

RADAR. Descubra qual país lidera a produção mundial de vinhos. **Estadão**, 04 de outubro de 2023. Disponível em:  
<https://www.estadao.com.br/paladar/radar/descubra-qual-pais-lidera-a-producao-mundial-de-vinhos/#:~:text=Neste%20ranking%2C%20o%20Brasil%20ocupa,%2C2%25%20do%20volume%20total>. Acesso em: 11 de dez de 2023.

RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R.; MARCILIO, N. R. Evaluation of Biomass and Coal Co-Gasification of Brazilian Feedstock Using a Chemical Equilibrium Model. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.33, n.2, p. 401-4014, 2015.

SALEMA, A. A. *et al.* Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. **Bioresource Technology**, v.274, p.439-446, 2019.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T 204 cm-97**: solvent extractives of wood and pulp. 2007.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T 222 om-02**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2006.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T UM 250**: Acid-soluble lignin in wood and pulp. 1991.

TARIQ, R; *et al.* Co-pyrolysis and co-combustion of orange peel and biomass blends: Kinetics, thermodynamic, and ANN application. **Renewable Energy**, v.198, p. 399-414, 2022.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. **Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2011.

VIRMOND, E. *et al.* Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, p. 1952-1961, 2012.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n.12-13, p.1781-1788, 2007.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, p. 1128-1132, 2011.

ZUBIOLLO, C. *et al.* Caracterização de resíduos lignocelulósicos e avaliação de seus produtos de pirólise. *In: Recursos Naturais: Energia de Biomassa Florestal*. Editora Científica Digital, 2021. p. 24-34.