

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MAYARA PATRICIA DE OLIVEIRA SANTOS
MONALISA AYUMI OHARA

ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA PALHA DE MILHO VERDE

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA
2016

MAYARA PATRICIA DE OLIVEIRA SANTOS
MONALISA AYUMI OHARA

ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA PALHA DE MILHO VERDE

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II do Curso Superior de Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Medianeira, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Ilton José Baraldi

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo R. S. Bittencourt

MEDIANEIRA
2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação Engenharia de Alimentos

MAYARA PATRICIA DE OLIVEIRA SANTOS

MONALISA AYUMI OHARA

ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA DE PALHA DE MILHO VERDE

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de Engenheiro de Alimentos, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira.

Prof. Dr. Ilton José Baraldi
Orientador

Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Co-orientador

Prof^a. Dr^a. Carolina Castilho Garcia
Membro da Banca

Prof^a. Dr^a. Cleonice Mendes Pereira Sarmento
Membro da Banca

Mayara Patrícia de Oliveira Santos
Aluna

Monalisa Ayumi Ohara
Aluna

Medianeira, 06 de junho de 2016.

O termo de aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

Eu, Monalisa Ohara, agradeço aos professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná por todos os anos de ensinamentos e dedicação, vocês foram essenciais para a minha formação acadêmica e pessoal. Em especial, ao professor Dr. Ilton Baraldi pela orientação no projeto, pelas risadas e pela grande sabedoria profissional, e à professora Me. Elciane Regina Zanatta pela paciência e orientações na elaboração deste projeto.

Aos meus pais pela apoio e incentivo, especialmente, à minha mãe, Vera Lucia Lima Ohara, que sempre batalhou para eu cursar uma universidade e me ver formada.

A todos meus amigos que participaram ativamente nesta jornada, pelo convívio, alegria, companheirismo e união. Em especial, à Rafael Hall e à Camila Fávaro pela parceria todos estes anos, pela fidelidade, força e por todos momentos compartilhados que estarão sempre em minhas memórias.

E por fim, à Mayara Santos pelo ótimo trabalho desenvolvido neste projeto, pela paciência nos nossos momentos difíceis e pelo companheirismo nesta etapa final do curso.

Eu, Mayara Santos, agradeço primeiramente a Deus por permitir que chegasse até aqui e me oferecer um mundo repleto de possibilidades.

Agradeço aos meus pais avós, Durval José de Oliveira e Odília Nunes de Oliveira pelo carinho, confiança, companheirismo e por acreditar na minha dedicação aos estudos.

Agradeço aos professores da UTFPR por cada dúvida esclarecida, cada risada compartilhada e por todos esses anos de ensino. Em especial ao professor e orientador Ilton Baraldi que nos auxiliou na construção desse trabalho e à professora Elciane Zanatta pela ideia do projeto.

À Monalisa Ohara, pelo constante companheirismo no desenvolvimento desse trabalho, pela paciência e dedicação.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os que me ajudaram de uma forma ou de outra na conclusão desse trabalho de conclusão de curso em especial aos meus amigos. A todos o meu sincero agradecimento.

RESUMO

OHARA, Monalisa A.; SANTOS, Mayara P. O. **Estudo cinético da pirólise da biomassa palha de milho verde**. 2016. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus – Medianeira. Medianeira, 2016.

O Brasil naturalmente é um país rico em biomassa, uma matéria orgânica que armazena energia solar nas ligações de seus componentes e a partir da mesma é produzido algum tipo de energia. A biomassa obtida dos resíduos agroindustriais é uma ótima alternativa de destino para os resíduos, evitando problemas econômicos e ambientais. O processamento industrial com a finalidade de utilizar o milho verde gera resíduo agroindustrial como a palha. A palha de milho pode ser considerada como biomassa, assim, utilizada como fonte energética no processo de conversão termoquímica para a produção de energia, devido ao fato de ser constituída por alta carga lignocelulósica (lignina, celulose e hemicelulose). Referente a isso, o principal objetivo deste trabalho foi analisar a cinética da pirólise da palha de milho verde, termo remetente à quebra de ligações químicas sob o uso de energia térmica na ausência de oxigênio. O estudo ocorreu em atmosfera inerte de nitrogênio, com temperaturas variando entre 30°C a 950°C, para quatro taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20°C/min. Os parâmetros termocinéticos para analisar a pirólise foram obtidos através das análises de termogravimetria e aplicados aos métodos isoconvercionais de Flynn-Wall-Ozawa, de Kissinger e de Friedman para determinar a eficiência energética da palha de milho verde. O modelamento matemático foi feito pelo sistema computacional MATLAB. Os resultados obtidos foram na faixa de 54,77 a 263,45 kJ/mol para Flynn-Wall-Ozawa, 207,886 kJ/mol para Kissinger e na faixa de 7,6 a 372,62 kJ/mol para Friedman. O poder calorífico foi 16,137 MJ/kg, sendo assim, a biomassa de palha de milho verde é satisfatória como uma fonte alternativa de combustível.

Palavras-chave: Energia Renovável. Resíduo Agroindustrial. Termogravimetria. Modelagem matemática.

ABSTRACT

Brazil is a rich country in biomass, an organic material that stores solar energy in the bonds of its components and from the same is produced a sort of energy. Biomass is a great alternative destination for agro-industrial waste in order to avoid economic and environmental problems. The industrial processing with the purpose of using corns generates agro-industrial waste such as corn stover. Green corn stover obtained from the processing of corn can be considered as biomass which is useful as an energy source in the thermochemical conversion process for energy production due to the fact it consists of high lignocellulosic (lignin, cellulose and hemicellulose) load. Regarding this, the main objective of this study was to analyze the kinetics of pyrolysis which refers to the breaking of chemical bonds under thermal energy use on absence of oxygen for green corn stover biomass. The study took place in an inert nitrogen atmosphere with temperatures ranging from 30°C to 950°C for four heating rates of 5, 10, 15 and 20°C/min. The thermokinetics parameters to analyze the pyrolysis were obtained from thermogravimetric analysis and applied to isoconvercional Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger and Friedman methods to determine the energy efficiency of green corn stover. The results obtained were in the range from 54,77 to 263,45 kJ/mol for Flynn-Wall-Ozawa, 207,886 kJ/mol for Kissinger, 7,6 to 372,62 kJ/mol for Friedman, and the high heating value was 16,137 MJ/kg, therefore, the green corn stover biomass is satisfactory as an alternative fuel source. The mathematical model was made by the computational system MATLAB.

Keywords: Renewable energy. Agroindustrial waste. Thermogravimetry. Mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa da produção agrícola do milho, referente ao levantamento realizado em 2013.....	20
Figura 2. Imagens das frações agrícolas do milho.....	21
Figura 3. Palha do milho verde.....	22
Figura 4. Milho em processo de descongelamento	32
Figura 5. Milho parcialmente removido de palha	32
Figura 6. Palha do milho.....	32
Figura 7. Resíduos da separação palha-espiga.....	33
Figura 8. Palha picada sobre tela para secagem.....	33
Figura 9. Palha de milho verde seca e moída	34
Figura 10. Bomba calorimétrica (Laboratório UTFPR).....	37
Figura 11. Fração mássica (x_i) x Diâmetro Médio (d_i) da palha de milho verde	40
Figura 12. Perfil da perda de massa da palha de milho verde em função da temperatura nas diferentes razões de aquecimento	45
Figura 13. Efeito das diferentes razão de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da biomassa palha de milho verde.....	47
Figura 14. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da biomassa palha de milho verde em atmosfera de nitrogênio.....	48
Figura 15. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da biomassa palha de milho verde	49
Figura 16. Linearização dos dados como proposto a equação de Kissinger para a palha de milho verde.....	50
Figura 17. Aplicação do método isoconvercional Friedman para a decomposição da biomassa palha de milho verde.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Metodologia a ser utilizada nas análises físico-químicas.....	35
Tabela 2. Dados da análise granulométrica da palha de milho verde	39
Tabela 3. Cálculo do diâmetro médio de Sauter, <i>D_m</i>	40
Tabela 4. Análise imediata das biomassas, em base seca da palha de milho verde.....	41
Tabela 5. Constituição Bromatológica	43
Tabela 6. Resultado do poder calorífico superior (PCS) para a biomassa palha de milho verde	43
Tabela 7. Caracterização da Análise Elementar da palha de milho verde.....	44
Tabela 8. Resultado do método Flynn Wall Ozawa para a decomposição da biomassa em atmosfera de nitrogênio.....	49
Tabela 9. Temperaturas máximas da palha de milho verde.....	50
Tabela 10. Parâmetros cinéticos da decomposição da palha de milho verde para Kissinger :.....	51
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da decomposição da palha de milho verde para o método de Friedman.....	52

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fração mássica
$k(T)$	Razão de reação à temperatura
$k(T_{referência})$	Taxa de reação a uma temperatura de referência
E_a	Energia de ativação
R	Constante dos gases
A	Fator de frequência ou pré-exponencial
\emptyset	Taxa de aquecimento
T_{max}	Temperatura máxima
D_m	Diâmetro de Sauter
x_i	Fração mássica
d_i	Diâmetro médio
C	Carbono
H	Hidrogênio
N	Nitrogênio

LISTA DE SIGLAS

TG	Termogravimetria
DTG	Análise Térmica Diferencial
ABIB	Associação Brasileira de Indústrias da Biomassa
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
ASTM	American Society for Testing and Materials
PCS	Poder calorífico superior
FBT	Filter Bag Technique
NBR	Norma Brasileira

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 MATRIZ ENERGÉTICA	17
3.2 BIOMASSA	17
3.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	18
3.3.1 Milho verde	19
3.3.1.1 Palha do milho verde	21
3.4 PIRÓLISE	22
3.4.1 Pirólise da biomassa	23
3.5 ANÁLISE TÉRMICA	23
3.5.1 Termogravimetria (TG)	24
3.6 ESTUDO CINÉTICO DA ANÁLISE TÉRMICA	25
3.6.1 Equação de Arrhenius	25
3.6.2 Modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa	26
3.6.3 Modelo cinético de Friedman	28
3.6.4 Modelo cinético de Kissinger	29
3.7 MODELAGEM MATEMÁTICA	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	31
4.1.1 Preparo da amostra de biomassa	31
4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	34
4.2.1 Diâmetro médio das partículas	35
4.3 CONSTITUIÇÃO FÍSICA E QUÍMICA	35
4.4 ANÁLISE ELEMENTAR	36
4.5 ANÁLISE IMEDIATA	36
4.6 PODER CALORÍFICO SUPERIOR	36
4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	37
4.8 ESTUDO CINÉTICO	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA	
:::	41
5.2.1 Análise imediata	41
5.2.2 Constituição química bromatológica	42

5.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA BIOMASSA.....	43
5.4 ANÁLISE ELEMENTAR.....	44
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	45
5.5.1 Parâmetros Cinéticos pelo Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	46
5.5.2 Parâmetros Cinéticos pelo Método Kissinger.....	50
5.5.2 Parâmetros Cinéticos pelo Método Friedman.....	51
6 CONCLUSÃO.....	54
6.1 SUGESTÕES PARA POSSÍVEIS TRABALHOS.....	55
7 REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

A demanda pelo petróleo, nossa principal fonte fóssil para produzir energia, reagentes químicos e materiais, é grande e particularmente maior quando para satisfazer o rápido crescimento de países economicamente potenciais. O petróleo é uma fonte de energia não renovável, e os principais produtores mundiais estão em áreas instáveis politicamente, fazendo com que o preço sofra muitas oscilações. Em todo o caso, o preço não afetará apenas indústrias químicas e setores de energia, mas também a sociedade como um todo. Dessa forma, preocupações têm sido levantadas sobre o futuro da energia e gerado pesquisas sobre energias renováveis como a provinda de matérias-primas renováveis, como a de biomassas, matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia (NIGAM; PANDEY, 2009).

O petróleo, após extraído é fracionado em vários componentes, processo denominado como refino. Dentre as frações obtidas, se destacam o gás, a gasolina, o querosene e as ceras. O gás e a gasolina são principalmente utilizados como combustível para vários meios de transporte, porém, produz poluição atmosférica. Com a exaustão das jazidas, percebe-se que o petróleo é uma fonte esgotável de energia e ocorre a degradação do meio ambiente quando da sua utilização. Portanto, é interessante aprimorar ou criar combustível a partir de matérias-primas renováveis (NIGAM; PANDEY, 2009).

A biomassa pode ser utilizada como fonte de geração de energia. Ela é constituída principalmente de substâncias de origem orgânica, ou seja, de animais e vegetais. Mas para geração de energia, excluem-se os combustíveis fósseis (originado de matéria orgânica e animal). Portanto, a biomassa vegetal pode ser considerada um recurso natural renovável, enquanto que os combustíveis fósseis não se renovam a curto prazo. A combustão da biomassa pode ser provida de lenha, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, resíduos agrícolas, entre outras matérias orgânicas.

O Brasil é um país naturalmente rico em biomassa sendo este utilizado para produção de energia, combustíveis, produtos alimentícios e materiais. A biomassa feita com resíduo agroindustrial é uma ótima alternativa de destino para o resíduo e evita problemas econômicos e ambientais.

Atualmente no Brasil, as biomassas para utilização na geração de energia são os resíduos da cana-de-açúcar, do milho, do arroz, da soja, do girassol, da mamona, do amendoim e do capim-elefante. Em relação ao milho, é possível obter o biocombustível etanol através da fermentação de açúcares seguido de destilação. Os rejeitos agrícolas do milho como sabugo, folha, palha e caule são utilizados para a geração de energia térmica, através da combustão, para gerar energia elétrica (PRETO; MORTOZA, 2010).

O milho é um importante alimento no mundo. É uma fonte de vários produtos industriais tais como amido, vitaminas, fibras, óleo e etanol. A produção global de milho aumentou cerca de 44,74% durante o período 2001-2011 que é maior que o aumento da população mundial de 12,34% durante o mesmo período (CONESA, 2014).

No Brasil é um dos cultivos mais expressivos, colocando o país como o terceiro maior produtor mundial de milho (HONORATO et al., 2015). É de consciência que grande parte da biomassa gerada pelas indústrias de processamento de milho é descartada, sem o devido aproveitamento da energia contida na mesma. Portanto, a caracterização energética é um passo importante no aproveitamento desta biomassa.

O processamento industrial com a finalidade de utilizar o milho verde, gera resíduo composto por sabugos, palhas, pontas de espigas e espigas rejeitadas. Conforme a Associação Brasileira de Indústrias da Biomassa – ABIB (2011), os resíduos do processamento do milho constituídos principalmente da palha e do sabugo, totaliza um fator residual de 58% e o estado do Paraná foi o maior gerador de resíduos em 2011 – um montante de 6.546.969 t/ano. Houve também uma similaridade na geração do resíduo do milho nas regiões Sul e Centro-Oeste com participação de 37% e 31%, respectivamente. Este resíduo pode ser picado e usado *in natura* ou armazenado na forma de silagem, sendo utilizado como fonte de alimentação para bovinos de corte em confinamento.

Entretanto, no processamento de milho verde, existe a etapa de despalhamento e seleção. Nesta fase, selecionam-se as espigas, retiram-se as palhas e as pontas da espiga. Portanto, nesta etapa seria possível separar apenas a palha do milho verde para posterior produção de energia para a própria indústria e os demais resíduos continuarem a serem destinados à alimentação bovina.

Os resíduos, produtos originados na produção do milho, podem ser utilizados como fonte energética no processo de conversão termoquímica para a produção de energia. Contudo, a

caracterização para a utilização do processo termoquímico é fundamental quando se lida com resíduos a fim de compreender o comportamento da conversão e eficiência ao utilizar os resíduos como combustível (CONESA, 2014).

Dessa forma, levando em consideração o reaproveitamento do resíduo o que contribui tanto à indústria quanto ao meio ambiente, o desenvolvimento deste estudo alavancará a análise do potencial da palha do milho verde na geração de energia.

Metodologicamente, esta pesquisa foi composta por parâmetros termocinéticos através da análise termogravimétrica (TG), comparando a eficiência energética da palha de milho pelo método isoconvercional de Flynn-Wall- Ozawa, de Kissinger e de Friedman, a fim de analisar o potencial deste material como biocombustível.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e analisar as propriedades da palha do milho para relacionar e determinar as conversões termocinéticas através das reações cinéticas do processo de pirólise. Obtidos os resultados, os mesmos foram interpretados e modelados matematicamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter dados experimentais da decomposição térmica da palha de milho verde visando determinar os parâmetros cinéticos envolvidos e realizar a modelagem matemática.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar propriedades químicas e físicas da biomassa palha de milho verde: análise de granulometria, umidade, material volátil, carbono fixo, celulose, hemicelulose, lignina e poder calorífico superior;
- Obter as curvas de decomposição térmica para a biomassa de palha do milho verde;
- Determinar os parâmetros cinéticos durante a pirólise de decomposição da biomassa, utilizando método não isotérmico diferencial para reação de primeira ordem generalizada propostos na literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATRIZ ENERGÉTICA

A matriz energética mundial, quantidade de recursos energéticos oferecidos mundialmente, terá que passar por uma mudança radical. A saída a ser adotada, necessariamente, deverá limitar o uso de combustíveis fósseis e aumentar a utilização em fontes renováveis. O Brasil, impulsionado pela variedade de combustíveis alternativos, já possui cerca de 46,7% de fontes energéticas renováveis, comparada à média mundial e a países ricos, que não ultrapassa de 13% e 8%, respectivamente (MONTTOYA et al., 2013).

Entretanto, o fato de que as fontes renováveis possuem custo de produção mais elevado e requer quantidade de energia maior para ser produzida, comparada à extração de petróleo, ainda é um fator que impossibilita o alavancar da energia alternativa. A energia gerada deve ser maior que a consumida na sua produção, ou não será o substituto do petróleo (BARROS, 2010).

Contudo, a busca por energia que gere menos poluentes cresce gradativamente devido às preocupações ambientais, energia sustentável e limpa (CHEN et al., 2006).

A matriz energética do Brasil é um exemplo para o mundo, o país é rico em alternativas das mais variadas fontes renováveis de energia (hidráulica, eólica, biomassa, entre outras), que contará com uma predominância ainda maior dessas fontes dentro de um prazo de dez anos (TOLMASQUIM, 2012).

No Brasil, a biomassa é uma das principais fontes de energia renovável (TOLMASQUIM, 2012). A biomassa pode contribuir de maneira significativa na produção de energia. A aplicação de resíduos sólidos como biomassa é possível devido às suas características físicas e químicas e ao seu comportamento frente à pirólise que possibilita obter produtos aceitáveis e reutilizáveis na geração de energia (BORGES et al., 2008).

3.2 BIOMASSA

A biomassa é conceituada como qualquer composto ou matéria orgânica que armazena energia solar nas ligações de seus componentes e que dela possa ser produzida algum tipo de energia (DEMIRBAS, 2001). São constituídas por carbono, hidrogênio e outros elementos em

proporções menores (DEMIRBAS; BALAT, 2007). A composição da biomassa é geralmente por três principais grupos de polímeros naturais: celulose, hemicelulose e lignina (SHARMA et al. 2015)

Além da biomassa de madeira e de seus resíduos, são também classificados como recurso energético a biomassa de produtos agrícolas, agroindustriais e da produção animal e rejeitos urbanos (PRETO; MORTOZA, 2010), além de plantas aquáticas e algas.

A forma mais comum de energia renovável é a biomassa (MCKENDRY, 2002), na queima direta tem como produto a energia térmica, que pode ser usada como fonte de energia para a produção de eletricidade ou para a produção de calor (SHARMA, 2015).

Segundo o estudo de Staiss e Pereira (2001), considerando apenas a biomassa vinda de atividade agroindustrial, o potencial combustível calculado do material é equivalente a 6.587 milhões de litros de petróleo ao ano. Diante de todo esse potencial, a cada dia cresce a disseminação dos estudos a respeito da geração de energia provinda da biomassa.

Contudo, o aproveitamento da biomassa para a geração de energia ainda é limitado devido à viabilidade econômica dos processos nos quais são empregados. Para a geração de energia, há diversas possibilidades que estão envolvidas no processo de conversão da matéria antes de ser utilizada como energia (PRETO; MORTOZA, 2010).

3.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A quantidade de resíduos gerados, que pode chegar a toneladas, intensificou-se nos últimos anos devido ao crescimento populacional, acompanhado pelo aumento do consumo. Visando a diminuição das perdas na economia e a disponibilidade de recursos para a população, o tratamento dos subprodutos consiste no reaproveitamento dos resíduos, agregando valor aos mesmos (FILHO; FRANCO, 2015).

Na agroindústria, estima-se que ocorram perdas significativas de produtos agrícolas nas diversas etapas da cadeia produtiva, desde a produção até o momento do consumo, acarretando elevada geração de resíduos no processamento agroindustrial de produtos vegetais, pressupondo a geração de 30% de rejeitos e aproveitamento da matéria prima vegetal em torno de 80 a 85% (MATSUURA, 2005).

3.3.1 Milho Verde

O milho verde está presente em todos os estados brasileiros. Podendo ser cultivado em qualquer clima, solo ou altura. No mundo, é utilizado para diversos fins, proporcionando produtos largamente utilizados para alimentação a animal e humana, matérias-primas e para a indústria (EPE, 2007). As principais regiões de plantio do milho no Brasil destaca na Figura 1.

O milho verde comercializado no Brasil é destinado ao consumo de espigas cozidas, assadas ou para processamento como mingau, pamonha, sorvete, bolos, milho em conserva, entre outros produtos (SANTOS et al., 2005). Contudo, o processamento de produtos agroindustriais, tais como o milho verde, gera elevada quantidade de resíduo, cuja carga excessiva tem constituído grave problema de poluição ambiental.

Como em todas as produções agrícolas, a produção de milho gera uma elevada quantidade de resíduos, composto por palha, espiga, folhas e frações do caule, como demonstra a Figura 2. Segundo Conesa (2014), para cada 1 kg de produção de milho seco, cerca de 0,15 kg de palha, 0,22 kg de folhas e 0,5 kg de caule são produzidos, resultando em uma elevada produção de resíduos por ano. Koopmas e Koppejan (1997) mostraram que a geração de resíduos na cultura do milho é da ordem de $2,3 \text{ t}\cdot\text{t}^{-1}$ grãos colhidos, com 15% de teor umidade.

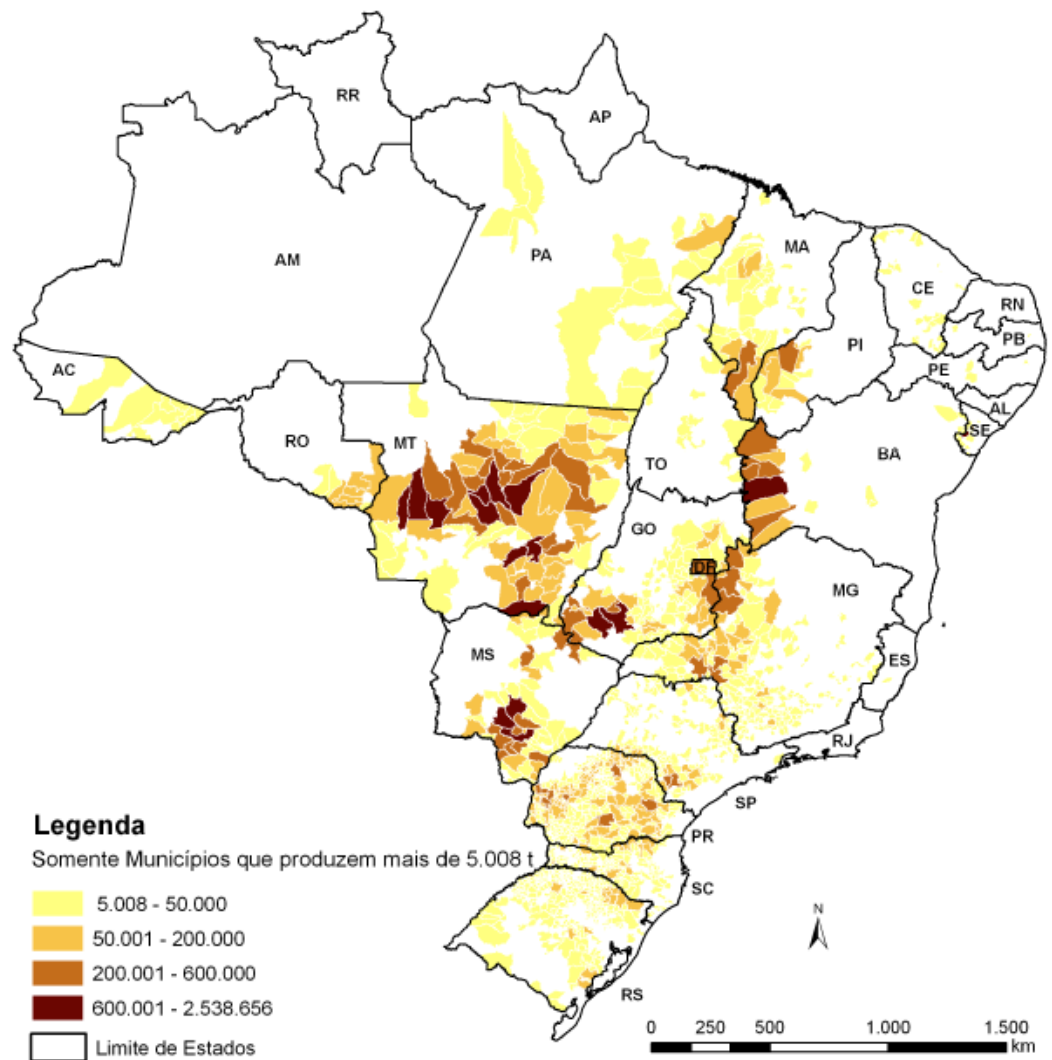


Figura 1 - Mapa da produção agrícola do milho, referente ao levantamento realizado em 2013. Fonte: Acomp. Safra bras. grãos, v. 1 – Safra 2013/2014, n.3 – Terceiro Levantamento, Brasília, p. 1-72, dez. 2013.



Figura 2 – Imagens das frações agrícolas do milho.

A biomassa residual do milho é utilizada no campo para a ciclagem de nutrientes, mas poderia ser empregada para a produção de energia nos próprios processos (VALE et al., 2013).

O aproveitamento de resíduos agrícolas, com o intuito de agregar valor, possui fundamental importância às cadeias produtivas (MARCONCINI et al., 2008). O sabugo e a palha, principais resíduos gerados no processamento industrial quando a finalidade é o milho em conserva, podem ser aproveitados para a geração de energia (VALE et al., 2013) com os devidos estudos é possível avaliar e caracterizar o potencial do mesmo para a utilização em processos energéticos.

3.3.1.1 Palha do milho verde

Segundo Vale et al. (2013) a palha do milho (cobertura da espiga), Figura 3, possui elevado potencial energético por unidade de volume destacando-se em mais que o dobro da densidade energética do caule e da folha. Destaca-se dentre as principais matérias primas lignocelulósicas (JUNIOR et al., 2014) constituída por lignina, celulose e hemicelulose, que são substâncias que possuem potencial reacional químico, no qual através da queima é possível produzir energia (SOUZA, 2012).



Figura 3 - Palha do milho verde.

3.4 PIRÓLISE

Pirólise é um termo que remete à um rompimento de ligações químicas sob o uso de energia térmica na ausência de oxigênio. A degradação de uma molécula pela pirólise é causada pela dissociação de ligações químicas e a produção de radicais livres. A forma que a molécula se fragmenta durante a pirólise e a identidade dos fragmentos depende dos tipos de ligações químicas envolvidas. A pirólise ocorre em materiais contendo carbono, dessa maneira, aborda todo material orgânico (WAMPLER, 2013).

Este processo termicamente decompõe a biomassa aquecendo-a acima de 300 – 400 °C e geram-se três fases: uma sólida (carvão vegetal), uma gasosa e, por conseguinte, uma líquida (bio-óleo). A pirólise pode ser considerada como lenta ou rápida. A rápida produz principalmente combustíveis líquidos, conhecido como bio-óleo, enquanto que a pirólise lenta produz um pouco de gás e carvão vegetal (BASU, 2013).

A pirólise é promissora na conversão de biomassa em úteis combustíveis líquidos, e ao contrário da combustão, não é uma reação exotérmica.

3.4.1 Pirólise da biomassa

A composição polimérica da parede celular e outros constituintes da biomassa variam largamente, mas ela é principalmente composta por três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. Portanto, é de suma importância a quantificação destes três componentes na biomassa a ser utilizada.

A pirólise ocorre nestes três polímeros, sendo a celulose o componente mais estudado em relação à decomposição térmica e representa aproximadamente 40-44% por amostra seca de biomassa, este valor varia dependendo da matéria-prima. A hemicelulose (20-30%) e a lignina (18-25%) são menos estudadas devido à dificuldade de isolamento, estabilidade e complexidade da molécula (BASU, 2013).

3.5 ANÁLISE TÉRMICA

Quando um material é aquecido, ocorrem mudanças químicas ou físicas na estrutura da substância. Dessa forma, é importante conhecer as propriedades térmicas do material para evitar sua deterioração e queima. Assim, é possível entender as mudanças térmicas dos compostos presentes no material e limitar as temperaturas ideais as quais o material pode ser submetido sem comprometer suas propriedades. Portanto, a análise térmica tem a habilidade de acompanhar uma habilidade física específica como massa, temperatura, entalpia, deformação, propriedades mecânicas, gases ou ótica (DENARI; CAVELHEIRO, 2012).

Análises térmicas comprimem uma família de técnicas de medições que compartilham a mesma característica; elas medem o comportamento de um material ao ser aquecido ou resfriado. O objetivo é estabelecer uma conexão entre temperatura e propriedades físicas específicas dos materiais. As mais populares técnicas são: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (JOSEPH; PRIME, 2009).

A mais ampla aplicação do uso de análise térmica é na área de polímeros. A técnica é utilizada para medir as propriedades físicas do material, obter propriedades térmicas e mecânicas e também para estimar o tempo de degradação no meio ambiente. Dessa forma, é utilizada

amplamente na área de indústria de plásticos (JOSEPH; PRIME, 2009).

Contudo, a análise térmica pode ser aplicada à inorgânicos, orgânicos, indústria química, metalurgia, vidros, cerâmicas, ciência dos alimentos, biologia, geologia, farmácia, agricultura e engenharia. Portanto, estas técnicas de análise térmica têm sido aplicadas em todos os tipos de material de pesquisa.

Neste método, a amostra é aquecida à uma taxa constante de aquecimento e as propriedades da amostra são observadas continuamente. É um método na qual o tempo de resposta térmica é mais efetivo quando comparado com métodos isotérmicos nos quais o tempo de reposta térmica é grande e grandes mudanças ocorrem na amostra durante o processo de aquecimento. Para o estudo de cinética da pirólise de uma substância, a termogravimetria tem sido amplamente utilizada, e muitos métodos de obtenção dos parâmetros cinéticos pelos dados da termogravimetria tem sido propostos (OZAWA, 1970).

3.5.1 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica mede o ganho ou perda da massa de um material devido à liberação de gás ou absorção em função da temperatura ou tempo, em uma atmosfera controlada. Esta medição é principalmente utilizada para determinar a composição do polímero de produto, mas também pode ser utilizada para medir a estabilidade térmica e estudar o efeito de aditivos na propriedade do material (GABBOTT, 2008). Neste trabalho, a termogravimetria foi utilizada para obter os dados experimentais da cinética da pirólise.

O equipamento da análise termogravimétrica é composto principalmente por uma termobalança altamente sensível com resoluções de 1 μg . A técnica é estritamente útil para transformações envolvendo absorção ou formação de gases de uma amostra, a qual consiste em uma fase condensada (líquida ou sólida). Este instrumento pode ser usado para uma ampla variedade de investigações desde a decomposição de argila até altas temperaturas no processamento de materiais supercondutores (SPEYER, 1994).

A análise termogravimétrica tem vantagens, como por exemplo, é prática, utiliza pequena massa de amostra, faz a medida em um único experimento, não usa solventes e não gera resíduos tóxicos (DENARI; CAVELHEIRO, 2012).

Ao utilizar esta técnica para observar a caracterização cinética da pirólise é de suma importância os parâmetros como: razão de aquecimento, temperatura final (temperatura da pirólise) e tempo de residência na zona de reação. Ao modificar estes parâmetros, é possível obter diferentes rendimentos de sólido, líquido e gás, produtos estes resultantes da pirólise.

3.6 ESTUDO CINÉTICO DA ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica pode ser realizada em condições isotérmicas e não-isotérmicas. Os resultados devem ser expressos como a fração decomposta de sólido ou conversão da transformação em função da temperatura ou do tempo. A forma em que a decomposição do sólido ocorre é, em geral, complexa e pode ser descrita através de um modelo. Geralmente, estes modelos são expressos por uma função $f(\alpha)$, sendo que a fração decomposta α pode ser definida em função da perda de massa do reagente em relação ao tempo (t) (PIMENTEL; ARBILLA, 2003). A fração da perda de massa é expressa pela equação 1.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Eq.(1)}$$

Sendo que: m_0 é a massa inicial, m_t é a massa em um instante e m_f é a massa final.

3.6.1 Equação de Arrhenius

De acordo com Peleg et al. (2012), a equação de Arrhenius tem sido amplamente utilizada como um modelo do efeito da temperatura sobre a taxa de reações químicas e processos biológicos em alimentos. Porém, uma vez que o modelo exige que a taxa aumente com a temperatura, a sua aplicabilidade para reações enzimáticas e crescimento microbiano, que têm uma temperatura ótima, é limitado.

Isto também é verdadeiro para reações químicas que só começam a uma temperatura

elevada, e para processos complexos que não seguem a cinética de ordem fixa, isto é, onde a constante de velocidade isotérmica definida é uma função da temperatura e do tempo.

Para as reações de cinéticas químicas, é recomendado utilizar os parâmetros de Arrhenius, pois será dada uma melhor representação dos dados futuros quanto à cinética da reação.

O efeito da temperatura sobre a taxa de reações químicas que tinha sido descrito por Van't Hoff foi dada em fundamentos físicos por Arrhenius, resultando na famosa equação que transporta o nome dele. Esta equação pode ser escrita na forma:

$$k(T) = k(T_{ref}) \text{Exp} \left[\frac{E_a}{RT} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que $k(T)$ é a taxa de reação à temperatura T , em K (Kelvin); $k(T_{referência})$ é a taxa de reação a uma temperatura de referência, sendo $(T_{referência})$ em K ; E_a é a energia de ativação em J, kJ, cal, ou kcal por mol; R é a constante dos gases nas unidades correspondentes.

O modelo tem sido aplicado a muitos tipos diferentes de reações químicas e processos e tornou-se quase universalmente aceita.

3.6.2 Modelo cinético por Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é um modelo não isotérmico e isoconversional (modelo-livre), assim, é recomendado o seu uso como uma forma confiável de obtenção de informações a partir de dados termogravimétricos. A partir deste modelo é possível determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica. Portanto, o modelo é vantajoso por ser possível estimar a energia de ativação sem ter o conhecimento da rota da decomposição, tampouco a ordem dessas reações (OPFERMANN; KAISERSBERGER, 1992; SANTOS, 2011).

Apesar de não descrever em detalhes os dados de taxa de perda de massa, os métodos isoconversionais podem gerar resultados cinéticos de decomposição térmica de biomassas consistentes e prever uma razoável conversão final do processo de pirólise (SANTOS, 2011).

No método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), o modelo que descreve a reação é

independente de taxas de aquecimento utilizada nos experimentos, podendo ser representado por uma função integral de conversão $g(\alpha)$ representada pela equação 3.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{A E_a}{\phi R} p(x) \quad \text{Eq. (3)}$$

Sendo que: $p(x)$ equivale à integral expressa como integral de temperatura.

Na Eq.3, A é o fator de frequência ou pré-exponencial, R é a constante dos gases ideais, E_a é a energia de ativação aparente, e ϕ é a taxa de aquecimento.

Rearranjando:

$$\frac{g(\alpha)}{p(x)} = \frac{A E_a}{\phi R} \quad \text{Eq.(4)}$$

Aplicando o logaritmo:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{A E_a}{\phi R} \quad \text{Eq.(5)}$$

O termo $\log \frac{A E_a}{\phi R}$ é independente da temperatura, sendo necessária a utilização de aproximações numéricas para estimativas de parâmetros cinéticos não isotérmicos. A aproximação numérica utilizada para o cálculo foi proposta por Doyle (1961), representada pela Equação (6):

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad \text{Eq.(6)}$$

Em que: $x = \frac{E_a}{RT}$

Assim, a Eq. 5 pode ser reescrita como:

$$\log g(\alpha) + 2,315 + 0,4567x = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad \text{Eq.(7)}$$

Rearranjando:

$$\log \phi = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad \text{Eq. (8)}$$

No método FWO a energia de ativação é estimada a partir dos dados experimentais da cinética de decomposição. O termo $\log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315$ é tratado como uma constante. Os parâmetros são obtidos a partir da correlação linear entre $\log (\phi)$ versus $(1/T)$, em determinado valor do grau de conversão.

No gráfico obtido pelas taxas de conversão constantes a partir de uma série de experimentos, a razão de aquecimento será uma linha reta, cuja inclinação necessária para o cálculo da energia de ativação, é dada pela Equação (9).

$$\text{coeficiente angular} = \frac{d(\log \phi)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0,4567 \left(\frac{E_a}{R} \right) \quad \text{Eq. (9)}$$

3.6.3 Modelo cinético de Friedman

O método de Friedman (1964) é baseado em uma abordagem diferencial para o tratamento de dados a partir da TG (CHUSHENG, 2015). Os parâmetros cinéticos são adquiridos através do método diferencial e a energia de ativação pode ser obtida sem o conhecimento da função $f(\alpha)$.

Considerando a expressão logarítmica:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que a relação, $\ln[Af(\alpha)]$ é uma constante. A energia de ativação é obtida a partir do coeficiente angular da reta $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$, para cada valor de α .

A função $f(\alpha)$ pode ser simplificada a $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$.

Rearranjando:

$$\ln[Af(\alpha)] = \ln(A) + n \ln(1 - \alpha) \quad \text{Eq. (11)}$$

Assim obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (12)}$$

O coeficiente angular da reta de $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1 - \alpha)$ é n e a interseção com o eixo x fornece o valor de $\ln(A)$ (CHUSHENG, 2015).

3.6.4 Modelo cinético proposto por Kissinger

O método proposto por Kissinger (1957) usa a tática da integração por partes sucessivamente para gerar a equação baseada na temperatura referente ao pico de maior elevação de perda de massa. A energia de ativação é obtida no ponto em que a taxa de reação é máxima, a diferentes razões de aquecimentos. A vantagem do método equivale a não ter limitação quanto ao número de etapas.

A expressão utilizada é:

$$\ln\left(\frac{\phi}{(T_{max})^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{max} \cdot R}{E_{a,max} \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_{max}} \quad \text{Eq. (13)}$$

Em que: a energia de ativação pode ser determinada por meio do coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\ln(\phi/T_{max}^2)$ versus $1/T_{max}$, cujo valor é $-E_a/R$ e a intersecção com o eixo y nos fornece o valor do fator pré exponencial A_{max} .

Devido à complexidade da reação de pirólise, a forma da função $g(\alpha)$, admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem, pode ser simplificada a $(1 - \alpha)^n$. Esse método é válido somente quando são utilizadas temperaturas em torno de T_{max} .

3.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

Na modelagem matemática das cinéticas da pirólise da biomassa palha de milho verde nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min foram empregados o método de Flynn-Wall-Ozawa, de Kissinger e de Friedman.

Na literatura existem vários trabalhos que estudaram a cinética da decomposição da biomassa através da análise termogravimétrica, porém poucos estudaram com a biomassa palha de milho. A partir da revisão foi verificada a escassez de estudos para a biomassa pura, somente estudos da cinética de decomposição individual da celulose, hemicelulose e lignina como o realizado pelo Conesa (2014), que demonstra o comportamento da pirólise a partir dos componentes puros. Existem na literatura estudos de diversas biomassas que sofreram a pirólise aplicando a técnica termogravimétrica (Omar et al., 2003; Riegel et al., 2008; Zanatta et al., 2016). Dessa forma o trabalho teve o intuito de agregar conteúdo para o estudo da pirólise da palha de milho verde.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa estudada foi a palha de milho verde. A palha de milho verde foi cedida por uma moradora do interior de São Paulo. A moradora é uma comerciante local e utiliza a palha do milho verde para a produção de pamonha e é utilizada para depositar a massa da pamonha.

O estudo da cinética da degradação da biomassa para fins energéticos exige o pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas do material. Portanto, neste trabalho foram obtidas as seguintes informações:

- Granulometria;
- Constituição físico-química (umidade, cinzas, material volátil, carbono fixo, hemicelulose, lignina e celulose);
- Poder calorífico superior (PCS);
- Constituição química C, N, H e O;
- Análise Termogravimétrica.

4.1.1 Preparo da amostra de biomassa

As características físicas e químicas de um material particulado são determinadas por meio de ensaios com pequenas amostras. Primeiramente, o milho verde foi cedido e congelado a aproximadamente à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ em freezer comercial para garantir que não perdessem as características físico-química, até o dia da utilização. Em seguida, o milho mantido congelado foi descongelado à temperatura ambiente (Figura 4) e a palha foi separada da espiga (Figuras 5 e 6). Como pode ser observado na Figura 7, foram gerado resíduos na separação palha-milho.



Figura 4 – Milho em processo de descongelamento.



Figura 5 – Milho parcialmente removido de palha.



Figura 6 – Palha do milho.



Figura 7 – Resíduos da separação palha-espiga.

A palha foi picada na largura de aproximadamente 1,5 cm, estas foram colocadas sobre uma tela de aço (Figura 8) e iniciou-se o processo de pré-secagem em estufa microprocessada de secagem (QUIMIS, 9317M-43, Diadema, Brasil) a 60 °C até a massa permanecer constante.



Figura 8 – Palha picada sobre tela para secagem

Após a secagem, a redução de tamanho da biomassa (Figura 9) foi realizada em um moinho tipo Willye (amostra foi armazenada em saco plástico com fecho hermético a fim de

evitar absorção de umidade) para ser utilizado para as análises granulométrica, determinação imediata e elementar e a análise do poder calorífico superior e termogravimetria.



Figura 9 – Palha de milho verde seca e moída.

4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica é utilizada para medir o tamanho de partículas simples ou sistema de partículas, e foi realizada segundo a metodologia citada por Cereda e Catâneo (1986) em um agitador de peneiras eletromagnético (Tecnal, Agit, Piracicaba, Brasil) com 10 peneiras. Foram quantificadas as massas de cada uma das peneiras e a fração mássica (x_i) foi calculada conforme indicado:

$$x_i = \left(\frac{M \text{ retida na peneira}}{M \text{ inicial da amostra}} \right) \quad \text{Eq. (14)}$$

Em que:

M representa a massa do componente citado.

4.2.1 Diâmetro médio das partículas

O diâmetro médio em superfície está diretamente relacionado com a área superficial por unidade de volume. O diâmetro médio é também conhecido como diâmetro de Sauter e é obtido segundo a Eq. 15:

$$D_m = \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i}{d_i} \right)^{-1} \quad \text{Eq. (15)}$$

em que: x_i é a fração mássica de partículas retidas entre duas peneiras sucessivas de abertura respectivas de $-d_i + d_i$ e,

$$d_i = \frac{-d_i + d_i}{2} \quad \text{Eq. (16)}$$

em que i varia de 1 a N intervalos, respectivamente.

4.3 CONSTITUIÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Para a realização das análises físico-químicas foram utilizadas as metodologias citadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Metodologia a ser utilizada nas análises físico-químicas

Análise	Metodologia
Análise de umidade	NBR 8112 (1986)
Análise de cinzas	NBR 8112 (1986)
Análise de matéria volátil	NBR 8112 (1986)
Análise do carbono fixo	NBR 8112 (1986)
Análise da hemicelulose	FBT – Acid/Neutral Detergent Fiber
Análise da lignina	FBT - Acid Detergent Fiber
Análise da celulose	FBT - Acid Detergent Fiber

4.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar é uma técnica que fornece de forma quantitativa os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (o oxigênio é obtido por diferença) de uma amostra orgânica e é fundamental quando se trabalha com combustíveis. O método consiste na combustão completa de uma amostra de massa conhecida, sendo que, a partir das análises, é possível determinar de forma quantitativa e qualitativa os produtos gerados pela pirólise. O procedimento foi realizado conforme a Norma ASTM D 3172-89 (1997) na Central Analítica – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em São Paulo-SP.

O cálculo do teor de oxigênio foi obtido por diferença, segundo a equação 17, obtida após a análise elementar que determinou as quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

$$\% \text{ Oxigênio} = 100 - (\% C + \% H + \% N) \quad \text{Eq. (17)}$$

Em que: *C* corresponde à carbono, *H*, à hidrogênio e *N*, à nitrogênio.

4.5 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata disponibiliza, em massa, os teores de água, materiais voláteis, cinza e, por diferença, o teor de carbono fixo de qualquer combustível sólido. As análises foram realizadas conforme a norma NBR 8112 da ABNT (1986) no Laboratório da UTFPR-MD.

4.6 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi realizado com o intuito de verificar a potencialidade energética dos combustíveis da biomassa. Nesta análise o conteúdo de energia é obtido pela a energia liberada quando o material é queimado no ar. O PCS é expresso em

calorias/grama (cal/g) ou quilocaloria/quilograma (kcal/kg), calorias estas, liberadas na sua combustão completa, sendo que quanto maior este parâmetro, mais energia se encontra no combustível (MENEZES, 2013). O poder calorífico superior foi obtido experimentalmente utilizando bomba calorimétrica (Ika, C 2000, Staufen, Alemanha) no laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Medianeira de acordo ao manual de instruções do calorímetro (Figura10) e a norma ABNT-NBR 8633/1984.

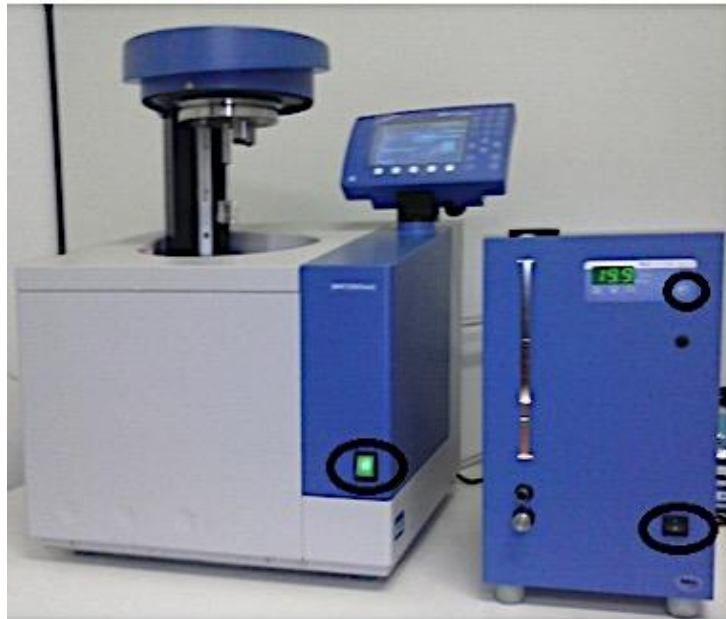


Figura 10 – Bomba calorimétrica (Laboratório UTFPR).

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O experimento de termogravimetria (TG) da biomassa palha de milho verde foi realizado com uma termobalança (PerkinElmer, STA 6000, Waltham, EUA) na Central Analítica na Unioeste Campus de Toledo. Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 30mL/min a uma faixa de temperatura de 30 a 900°C.

4.8 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético desenvolveu-se a partir dos dados coletados das curvas termogravimétricas utilizando-se as razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min sob atmosfera inerte de gás nitrogênio a uma vazão de 30 mL/min e intervalo de decomposição (α) de 0,10 a 0,9.

As razões foram escolhidas de forma aleatória, contudo foi respeitado a consideração do método de FWO, no qual requer no mínimo três diferentes razões de aquecimento para a utilização do método.

O intervalo de decomposição é onde ocorre a etapa desaceleratória. Nessa etapa ocorre a fase de retardamento à medida que a reação avança em direção ao interior das partículas sólidas. Durante esta fase da reação pode ocorrer a difusão do produto gasoso através do sólido decomposto e que pode até ser a etapa determinante da velocidade de reação.

Com os resultados, os dados foram estudados e avaliados através do auxílio do programa computacional MATLAB.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Foram utilizados 40 g de amostra de biomassa e peneiras nº Mesh 12, 14, 16, 20, 24, 28, 32, 35, 42 e 65. Os resultados referentes à análise granulométrica da amostra são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados da análise granulométrica da palha de milho verde

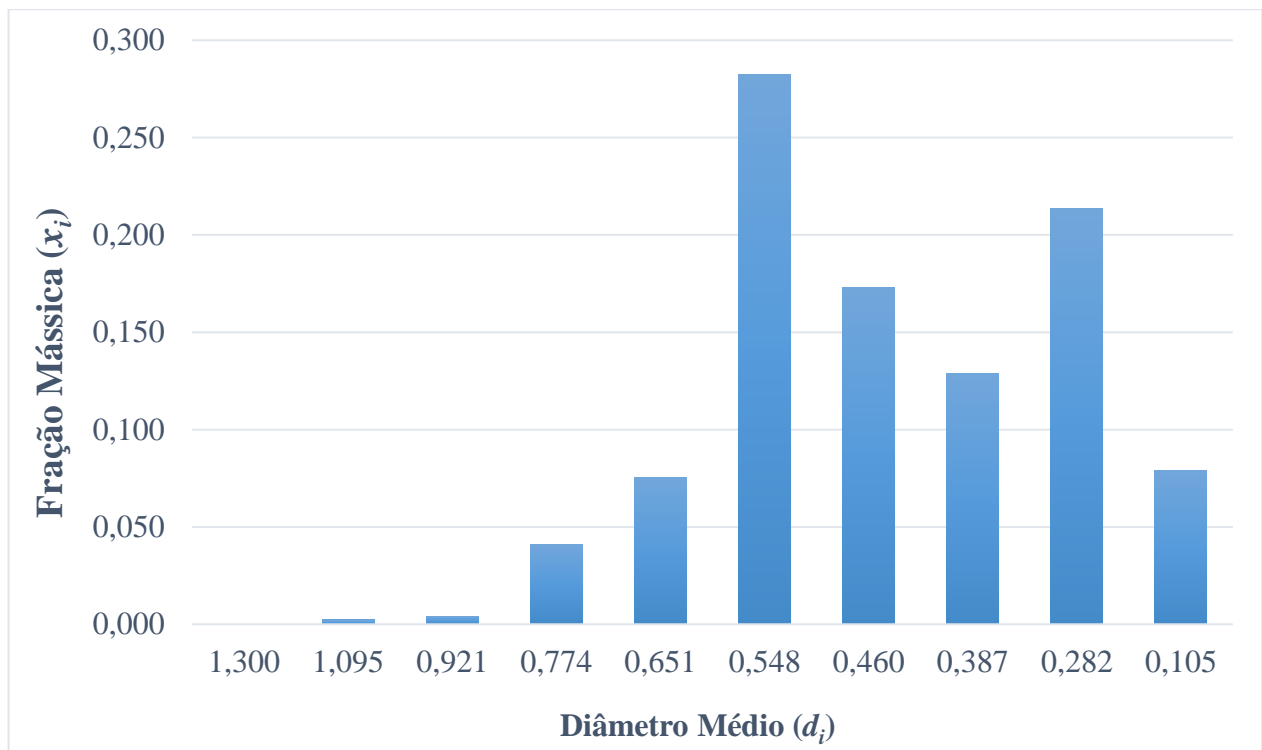
Par de peneiras (Mesh)	$-d_i$ (mm)	$+d_i$ (mm)	d_i (mm)	Massa Retida (g)	x_i
-12+14	1,410	1,190	1,300	0,000	0,000
-14+16	1,190	1,000	1,095	0,090	0,002
-16+20	1,000	0,841	0,921	0,170	0,004
-20+24	0,841	0,707	0,774	1,650	0,041
-24+28	0,707	0,595	0,651	3,020	0,076
-28+32	0,595	0,500	0,548	11,290	0,282
-32+35	0,500	0,420	0,460	6,930	0,173
-35+42	0,420	0,354	0,387	5,160	0,129
-42+65	0,354	0,210	0,282	8,542	0,214
-65+Fundo	0,210	0,000	0,105	3,150	0,079

$-d_i$: diâmetro da partícula - peneira acima
 $+d_i$: diâmetro da partícula - peneira abaixo
 d_i : diâmetro médio da partícula
 x_i : fração mássica retida

O diâmetro médio de Sauter foi obtido conforme a equação 15, como demonstrado na Tabela 3, é uma medida mais precisa quando comparada à média ponderada utilizada para se encontrar o diâmetro médio da amostra.

Tabela 3 – Cálculo do diâmetro médio de Sauter, D_m

x_i/d_i	$\sum(x_i/d_i)$	D_m (mm)
0,000	2,909	0,344
0,002		
0,005		
0,053		
0,116		
0,516		
0,377		
0,333		
0,757		
0,750		

**Figura 11** - Fração mássica (x_i) x Diâmetro Médio (d_i) da palha de milho verde.

Apresenta na Figura 11, a fração mássica encontrada em cada grupo de peneira. Nota-se que a maior parte da mistura ficou retida nos pares compreendidos pelas peneiras de Mesh -28 e +32 e -42 e +65. Isso indica que a maior parte da mistura apresenta diâmetros superiores a 0,5 mm e 0,21 mm. Essa informação é importante para o dimensionamento do alimentador quando o

mesmo for construído e da velocidade superficial do gás. Para evitar resistências à transferência de massa e calor, tamanhos pequenos de partículas foram escolhidos, pois o tamanho da partícula afeta a razão de aquecimento. O tamanho da partícula precisa estar compreendido entre 0,1 e 1,0 mm para que a difusão seja considerada desprezível e exista um controle cinético. Zanatta (2016) selecionou diâmetro de partículas entre 0,08 e 0,60 mm para bagaço de cana e bagaço de mandioca.

A partir da classificação foram realizado as análises imediata, elementar, termogravimetria e poder calorífico.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA

Os resultados para a constituição físico-química das amostras de biomassa foram separados em análise imediata e constituição química bromatológica.

5.2.1 Análise imediata

A análise imediata forneceu as frações, em peso, de cinzas, umidade, voláteis e carbono fixo da amostra de biomassa, em triplicata. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise imediata das biomassas, em base seca da palha de milho verde

Parâmetro	Resultado (%)		
Umidade (%)	2,82	±	0,373
Voláteis (%)	83,42	±	1,384
Carbono Fixo (%)	13,90	±	1,176
Cinzas (%)	2,68	±	0,087

O teor de umidade dos compostos lignocelulósicos apresenta um efeito significativo no

desenvolvimento da pirólise. Sendo que a pirolise é menos efetiva quando o processo se realiza com uma biomassa totalmente seca ou com muita umidade. Diante disso, os produtos da pirólise apresentam componentes decompostos, especialmente os compostos oxigenados (GÓMEZ, 2002).

A umidade obtida por Conesa (2014) no valor de 4,47% em base úmida da palha de milho seco é aproximadamente o dobro da obtida, 2,82% para a palha de milho verde. A diferença pode esta contida na diferença entre as fases de desenvolvimento da planta.

O resultado das cinzas foi significativamente representativo, segundo Mckendry (2002) o teor de cinzas diminui o poder calorífico superior e deprecia o processo de geração de energia, sendo que quanto menor o teor de cinza melhor o rendimento energético. Assim, quanto ao teor de cinzas (2,68%) pode-se afirmar que a palha de milho verde destaca-se na produção de combustível.

Resultados aproximados ao teor de cinzas (2,68%) foram encontrados por autores que estudaram a palha de milho seca como Salazar et al. (2005) (1,52%) e por Vale e Dantas (2003) que registrou o teor de 1,91%, enquanto que Conesa (2014), em base seca, obteve o valor de 8,10% semelhante ao encontrado por Kumar et al. (2008), 8,18%.

O teor de material volátil encontrado foi de 83,42%, consideravelmente parecido ao encontrado por Conesa (2014) (79,10% em base seca) e Vale e Dantas (2003) teor de 85,90%, ambos para a palha seca.

O carbono fixo obtido foi de 13,90%, aproximadamente aos encontrado por Dantas (2003) 12,19% e Conesa (2014) 12,80%, ambos para a palha de milho seco.

A divergência entre os valores pode estar relacionada à fase da palha que for realizado o trabalho (palha verde e palha seca), e entre as diversidade de cultivares de milho convencional. Segundo Vale e Dantas (2003), outros fatores que devem ser considerados são a idade do plantio e modalidade de plantio (convencional ou direto).

5.2.2 Constituição química bromatológica

A análise química bromatológica tem a finalidade de caracterizar a biomassa em seus componentes principais como demonstra a Tabela 5, em base seca e porcentagem em massa.

Tabela 5 - Constituição Bromatológica

Componente	Resultado (%)
Celulose	41,55
Hemicelulose	19,70
Lignina	4,00

O teor de celulose e hemicelulose encontram-se próximos ao obtido por Lee (1997) no valor de 39% e 19,1%, respectivamente, entretanto, o teor de lignina foi superior ao valor encontrado, 15,1%. Ao comparar com outros autores, Evans et al. (1988), Demirbas (1997), Lynd et al. (1999), Richard e Trautman (2007), as composições variam para celulose de 36% a 51%, hemicelulose de 22% a 30,7% e lignina de 11% a 16,9%, sendo esta diferença provavelmente causada pela origem da biomassa. Os autores citados utilizaram biomassa palha seca.

5.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA BIOMASSA

O poder calorífico superior é utilizado para verificar se a biomassa se adequa à classe de combustíveis. O resultado encontra-se na Tabela 6, sendo que quanto maior for o poder calorífico, energia liberada na combustão completa, maior será o potencial combustível.

Tabela 6 – Resultado do poder calorífico superior (PCS) para a biomassa palha de milho verde

Parâmetro	Resultado (kcal/kg)
PCS	3854,26

O poder calorífico superior para a biomassa palha de milho verde determinado foi de 3854,26 kcal/kg, ou seja 16,137 MJ/kg, próximo ao encontrado por Quirino et al. (2005) que registrou 3570 kcal/kg para a palha de milho seco.

Conesa (2014) e Vale e Dantas (2013) encontraram o poder calorífico de 4340kcal/kg e 4564kcal/kg, ambos para a palha de milho seco, apresentando-se como uma excelente fonte de energia.

No estudo realizado por Quirino et al. (2005) para diversas fontes de biomassa (casca de arroz, casca de Baru, Ipê, costaneiras de Pinus, bagaço de cana), na análise dos resíduos lignocelulósicos, a palha de milho não possuiu o mais alto poder calorífico superior, 3570kcal/kg, mas possuiu uma quantidade significativa para a geração de energia.

5.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar teve o objetivo de caracterizar a amostra ao fornecer elementos principais como o carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. A quantificação dos elementos relaciona-se à quantidade de ar necessária e qualidade dos produtos gerados pela pirólise. A Tabela 7 apresenta o resultado da Análise Elementar para a biomassa palha de milho verde.

Tabela 7 - Caracterização da Análise Elementar da palha de milho verde

Componente	Quantidade (%)
Carbono	41,43 ± 0,061
Hidrogênio	6,26 ± 0,001
Nitrogênio	0,58 ± 0,004
Oxigênio*	51,74 ± 0,080

*calculado por diferença

Kitani e Hall (1989) relataram valores de 43,7% para carbono, 5,56% para hidrogênio, 0,61% para nitrogênio e 43,3 para oxigênio e Demirbas (1997) obteve 49,5% para carbono, 5,4% para hidrogênio, 0,6% para nitrogênio e 41,8% para oxigênio. Enquanto que quando comparado com Kumar et al. (2008) houve maiores diferenças, sendo 47,4% para carbono, 5,01% para hidrogênio, 0,77% para nitrogênio e 38,09 para oxigênio. Os autores citados utilizaram biomassa palha seca.

As diferenças entre os valores obtidos comparados com os da literatura podem ser devido às variações das cultivares, dessa forma, a palha sofre alteração em sua composição, o clima da região pode influenciar, o solo e também a metodologia utilizada para realizar a análise.

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica não isotérmica foi realizada para a biomassa em 4 diferentes razões de aquecimento, sendo elas 5, 10, 15 e 20°C/min. A Figura 12 apresenta o resultado da termogravimetria para a biomassa palha de milho verde. O gráfico foi construído em porcentual de massa perdida pela temperatura em °C, em atmosfera de nitrogênio de alta pureza a uma vazão de 30mL/min e para as razões de aquecimento conforme já citadas. Pode-se observar, a partir de temperatura ambiente até aproximadamente 900 °C.

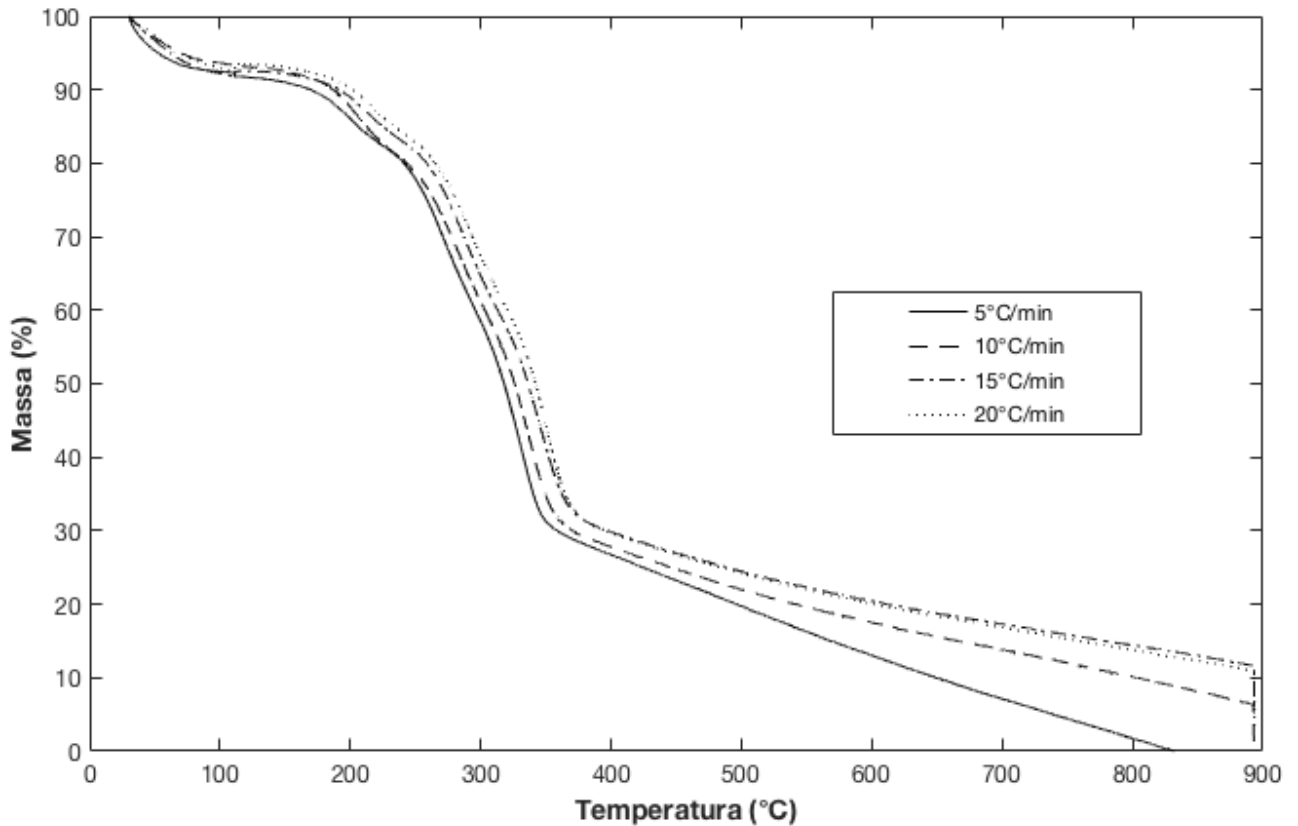


Figura 12 – Perfil da perda de massa da palha de milho verde em função da temperatura nas diferentes razões de aquecimento.

A decomposição dos compostos lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) ocorrem em temperaturas diferentes. As temperaturas, de acordo ao estudo realizado por Kumar e Pratt (1996) podem ser para celulose: 275 – 350 °C; hemicelulose: 150-350 °C; lignina: 250-500 °C.

Ao observar a figura 12, pode-se perceber que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a perda de massa. Além disso, que o decaimento da curva está relacionado às decomposições em diferentes razões de aquecimento dos compostos lignocelulósicos.

A curva da TG foi dividida em duas partes, sendo que na primeira a massa decai com maior velocidade e em uma temperatura mais baixa ocorrendo a decomposição da hemicelulose e celulose, e na segunda parte, em temperaturas altas, a decomposição ocorre de forma lenta, decompondo a lignina.

5.5.1 Parâmetros Cinéticos pelo Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Com o método de isoconversão Flynn-Wall-Ozawa (FWO) pode-se determinar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica ocorrida na pirólise conforme demonstrada na Figura 12.

O método FWO não depende da temperatura, dessa forma, a fim de englobar todo o processo da decomposição térmica ocorrida na pirólise, Figura 12, é necessário selecionar diferentes pontos de temperaturas na qual ocorreu o processo. A cada temperatura, ocorre uma decomposição térmica e esta é denominada na modelagem como fração da massa decomposta ou conversão do sólido em função do tempo ou temperatura. Esta fração ou conversão é representado por α , conforme já descrito anteriormente.

Assim, após calculado todos valores para α , selecionou-se valores α de 0 a 1, conforme demonstra a Figura 13.

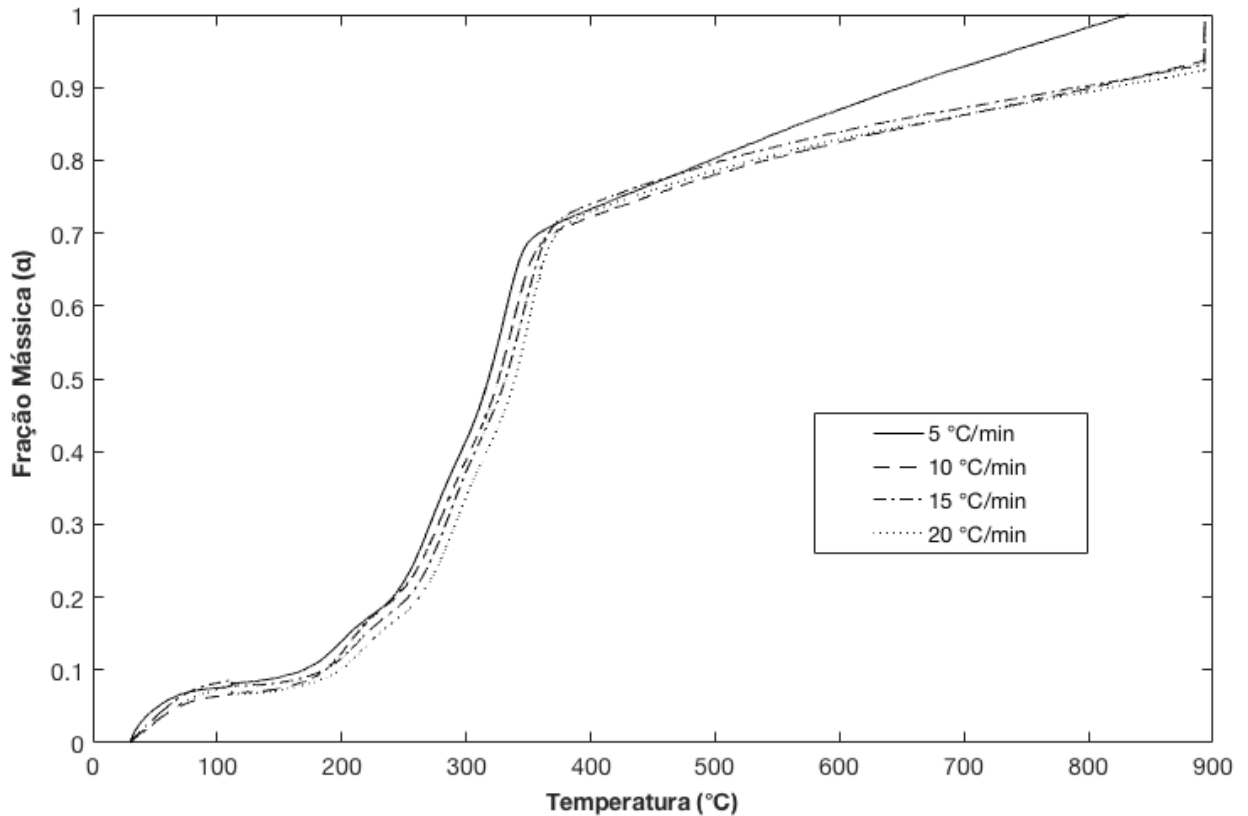


Figura 13 – Efeito das diferentes razão de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da biomassa palha de milho verde.

Para a biomassa, como se pode observar, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 169 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 649 °C para a taxa de reação de 5 °C/min. Para a maior taxa de aquecimento que é de 20 °C/min, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 198 °C, e a conversão máxima a $\alpha = 0,9$ ocorre a 818 °C.

A regressão linear dos dados de $\log(\emptyset)$ (sendo \emptyset taxa de aquecimento 5, 10, 15 e 20) em função de $1/T$ permite o cálculo da E_a pela equação 9.

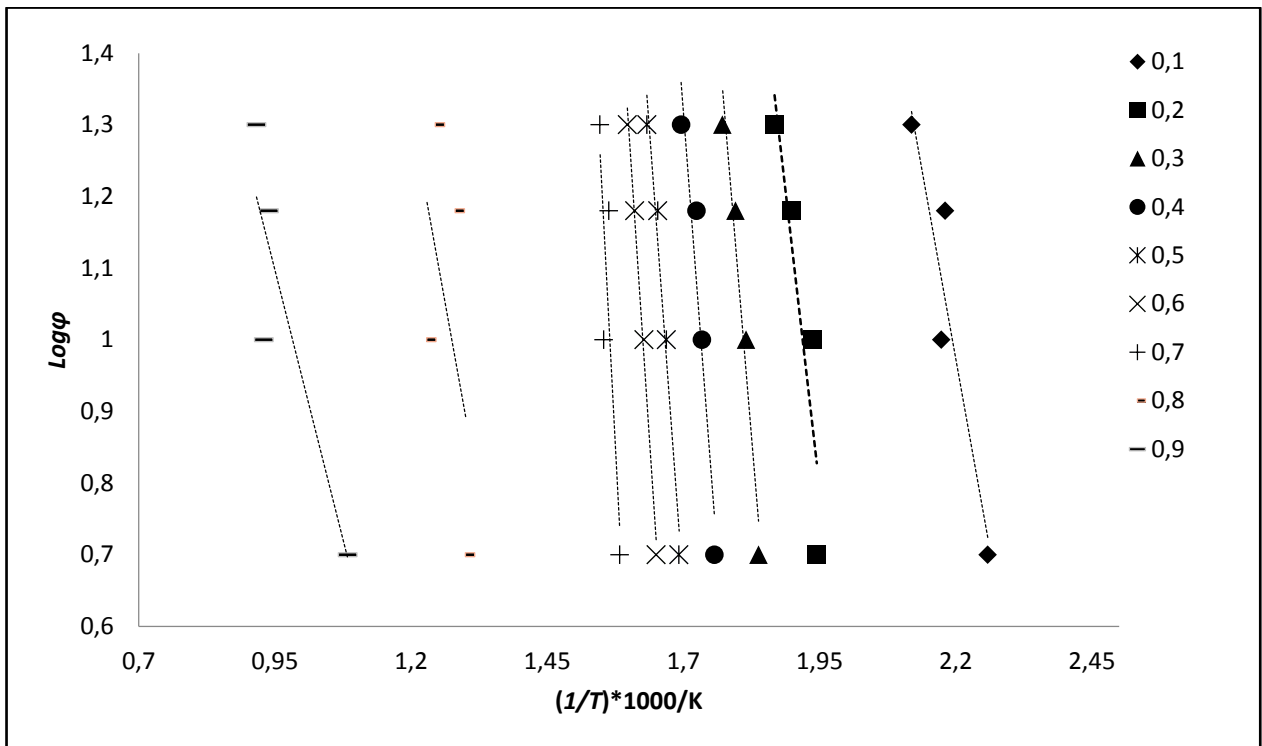


Figura 14 – Aplicação do método isoconvercional Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para a decomposição da biomassa palha de milho verde em atmosfera de nitrogênio.

Sendo assim, foram obtidos os coeficientes de correlação e como pode ser observado na Tabela 8, utilizando-se o método, é possível também estimar a energia de ativação sem ter o conhecimento da rota de decomposição, tampouco a ordem dessas reações. Conforme a Tabela 8, apenas as conversões 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,9, sendo 0,6 a correlação com melhor ajuste. As demais conversões demonstraram alta dispersão dos pontos experimentais.

Tabela 8 – Resultado do método Flynn-Wall-Ozawa para a decomposição da biomassa em atmosfera de nitrogênio

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,884	0,830	0,956	0,920	0,972	0,990	0,749	0,277	0,817
$\log A$ (1/s)	4,015	4,135	4,242	4,259	4,259	4,290	4,374	3,805	3,597
E_a (kJ/mol)	77,535	119,911	165,674	180,227	187,571	206,942	263,452	76,911	54,771

A Figura 15 foi construída para demonstrar os valores obtidos experimentalmente para a energia de ativação, em kJ/mol, para as conversões de 0,1 a 0,9. Os resultados dos parâmetros cinéticos estimados pelo método FWO para a reação de decomposição da biomassa não puderam ser comparados, pois não foram encontradas referências para os parâmetros cinéticos da palha de milho verde, porém, Conesa (2014) encontrou energias de ativação na faixa de 124 a 156 kJ/mol, Cai et. al (2013) obteve valores de 179 a 239 kJ/mol ambos para a palha de milho seca (palha deixada no campo após a colheita) e Trninid et. al (2012) encontrou de 177 a 194 kJ/mol para a espiga.

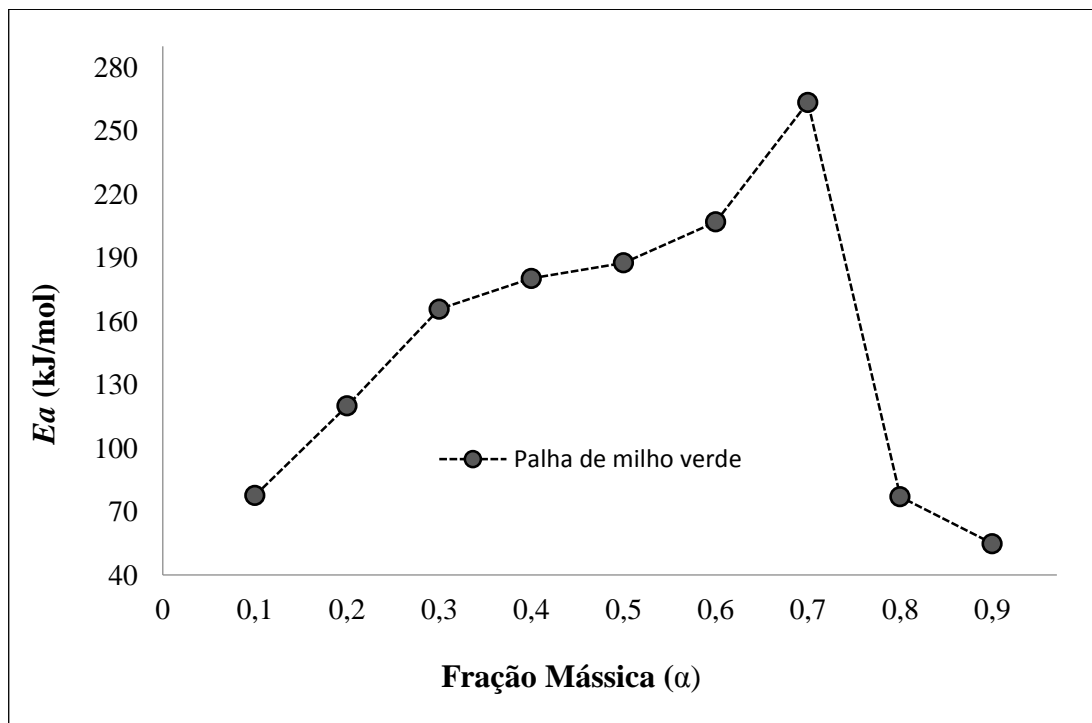


Figura 15 – Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da biomassa palha de milho verde

A energia de ativação aumenta conforme aumenta a perda da massa, sendo que ocorre um máximo na conversão mássica no valor de 0,7, correspondente à aproximadamente uma temperatura de 370 °C, logo após, ocorre decaimento da energia de ativação devido ao processo de combustão da biomassa palha de milho verde.

5.5.2 Parâmetros Cinéticos pelo Método de Kissinger

Para o método de Kissinger foi extraída, a partir das curvas de TG, a temperatura da máxima taxa de perda de massa da palha de milho verde, $T_{máximo}$, como observa na Tabela 9, que independente da razão de aquecimento a conversão (α) permanece o mesmo, 0,6 com temperaturas máximas semelhantes. A linearização é representada na Figura 16. Sendo que o método do Kissinger é valido somente para temperaturas entorno da temperatura $T_{máximo}$.

Tabela 9 – Temperaturas máximas da palha de milho verde

Taxa de aquecimento °C/min	5	10	15	20
Conversão (α)	0,60	0,60	0,60	0,60
$T_{máximo}$ (°C)	332,86	341,04	347,45	352,96

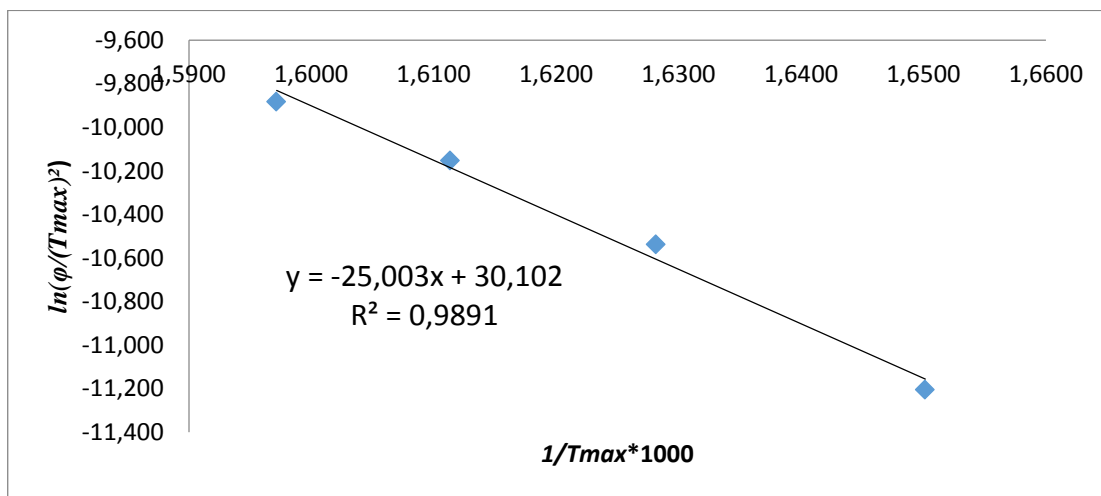


Figura 16 – Linearização dos dados como proposto a equação de Kissinger para a palha de milho verde

A partir da linearização foi possível determinar os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica da biomassa.

A Tabela 10 representa os parâmetros de Arrhenius de acordo ao método de Kissinger.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da decomposição da palha de milho verde para Kissinger

	$E_a(\text{KJ/mol})$	$\log A(1/s)$	R^2
Biomassa palha de milho verde	207,886	4,478	0,989

Conforme observado na Tabela 10, o método de Kissinger apresenta excelente coeficiente de determinação (0,989), indicando alta confiabilidade dos dados obtidos para os coeficientes da equação de Arrhenius. Sendo que os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Kissinger são similares aos valores adquiridos pelo método de FWO.

Na literatura não há estudos relacionados à decomposição da palha de milho verde para real comparação. Estudos realizados por Zanatta (2016) demonstraram energia de ativação das biomassas casca de soja (133,27 KJ/mol), bagaço de mandioca (144,31 KJ/mol) e bagaço de cana (124,54 KJ/mol) inferiores ao encontrado para a palha de milho verde, 207,886 KJ/mol. Tais estudos significaram que a energia mínima necessária para que as reações de decomposição dos compostos lignocelulosicos da soja, bagaço de mandioca e bagaço de cana são inferiores a energia necessária para que a reação da decomposição da palha de milho aconteça, em relação ao método de Kissinger.

6.5.3 Parâmetros Cinéticos pelo Método de Friedman

Com o método de isoconversão de Friedman pode-se obter os parâmetros cinéticos da decomposição térmica ocorrida na pirólise através da regressão linear $\ln(da/dt)$ versus $(1/T)*1000$ conforme demonstrada na Figura 17.

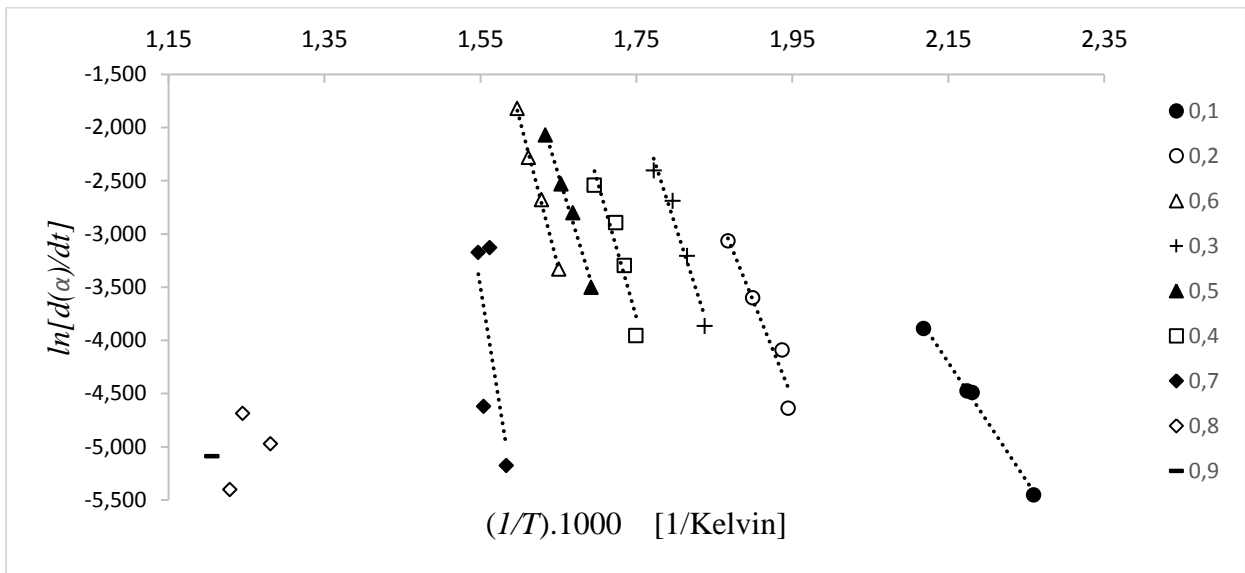


Figura 17 – Aplicação do método isoconvercional de Friedman para a decomposição da biomassa palha de milho verde

A partir da linearização foi possível determinar os parâmetros cinéticos de acordo a equação 12.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da decomposição da palha de milho verde para o método de Friedman

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,996	0,937	0,963	0,903	0,989	0,997	0,45	0,106	0,248
$\ln A$ (1/s)	2,979	3,43	6,635	3,715	3,615	3,756	4,189	–	–
E_a (kJ/mol)	92,39	151,08	188,69	213,20	199,59	232,34	372,62	35,67	7,6

Conforme a Tabela 11, pode-se observar os parâmetros cinéticos para a equação de Arrhenius de acordo ao método de Friedman. O método não foi tão significativo quanto os de Kissinger e de FWO, nas conversões de 0,7, 0,8 e 0,9, assim, não foi possível linearizar, contudo o ajuste das conversões 0,1 a 0,6 mostraram a confiabilidade para o método. A E_a da conversão 0,6 foi similar à encontrada pelo método de Kissinger, na qual encontra-se a máxima taxa de perda de massa da palha de milho verde, e do método de FWO, possuindo o melhor ajuste (0,997).

Pode ser observado através da energia de ativação do método de Friedman que há o aumento de acordo a decomposição das partículas da biomassa, tal fato esta relacionado com a decomposição dos compostos lignocelulósicos. Na conversão 0,1 há o rompimento das ligações da hemicelulose com uma energia de ativação consideravelmente baixa, seguida pela celulose e por fim na conversão 0,6 o rompimento das ligações da lignina.

A literatura não possui dados concretos a respeito do método de Friedman em relação à decomposição térmica de biomassa, os estudos estão em relação ao Kissinger e FWO por serem mais simples e exatos.

6 CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização da biomassa possuem valores compatíveis com os encontrados na literatura. O poder calorífico superior (16,137 MJ/kg) da palha de milho verde apresenta quantidade significativa para a geração de energia. Na análise imediata, a concentração de cinzas (2,68%) favorece o rendimento energético, já que altas concentrações de cinzas diminuem o poder calorífico.

De acordo com as curvas da TG da pirólise da biomassa palha de milho verde foi possível verificar que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a perda de massa. Além disso, pôde-se perceber que a curva foi dividida em duas partes. Na primeira parte, de 200 a 340 °C, a massa da biomassa decai com maior velocidade, pois é onde ocorre a decomposição da hemicelulose e celulose. A segunda parte, em temperaturas mais altas, acima de 340 °C, a decomposição da biomassa ocorre de forma lenta, devido a necessidade de uma alta energia para a decomposição da lignina.

A energia de ativação do processo foi calculada através dos modelos isoconversionais de FWO, de Kissinger e de Friedman, resultando em 206,942kJ/mol, 207,886kJ/mol e 232,34kJ/mol, respectivamente, considerando a conversão de 0,6, na qual ocorre o maior percentual de perda de massa.

Além das vantagens como alto teor lignocelulósico, poder calorífico significativo, baixo percentual de cinzas e energia de ativação consideravelmente satisfatória, o processamento de milho verde gera alta quantidade de biomassa de palhas com condições favoráveis para não serem simplesmente descartadas. O estudo veio demonstrar que com pesquisas aprofundadas no assunto, é possível que futuramente esta biomassa tenha como principal destino fins energéticos.

6.1 SUGESTÕES PARA POSSÍVEIS TRABALHOS

- Obtenção das curvas de decomposição térmica para os monocomponentes: celulose, hemicelulose e lignina que constituem a biomassa.
- Determinar os parâmetros cinéticos para a pirólise a partir da decomposição dos monocomponentes presente na biomassa.
- Realizar a modelagem da decomposição térmica para os monocomponentes da biomassa.
- Realizar a diferenciação termogravimétrica para a biomassa e seus monocomponentes, a fim de obter o melhor intervalo de temperatura para pirólise da biomassa.

7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: Carvão vegetal: análise imediata, 8f., Rio de Janeiro, 1986.

ABIB – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DA BIOMASSA. **Inventário residual Brasil**. 2011. Disponível em: <<http://pt.calameo.com/accounts/200968>>

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. D3172-89, 3p, 1997.

BARROS, Evandro V. A Matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. **Engevista**, v.9, n.1, 2010.

BASU, Prabir. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2013.

BORGES, Fabricio; SELLIN, Noeli; MEDEIROS, Sandra H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência e Engenharia**, v. 17, n. ½, p. 27-32, 2009.

CAI, J.; WU, R.; LIU, G.; HUBER, G. W. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1331, 2013.

CONESA, Juan. A. et al. Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p.132-137, mar 2014.

DENARI, Gabriela B.; CAVALHEIRO, Éder T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Material de Apoio, Curso Teórico/Prático. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v.76, n.5, p.431–4, 1997.

DERMIRBAS, Ayhan. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion eManagement*, Oxford, v. 42, n.11. p. 1357-1378, July, 2001.

DERMIRBAS, Fatih M.; BALAT, Mustafa. Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. **Journal of Scientific e Industrial Research**. v. 66, p. 797-804, October, 2007.

DIAS, José M. C. de S.; SOUZA, Daniela T.; BRAGA, Melissa; ONOYAMA, Marcia M.; MIRANDA, Cesar H. B.; BARBOSA, Patrícia F. D.; ROCHA, José D. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. **Embrapa Agroenergia**, Brasília, 2012.

EVANS, R. J., KNIGHT, R. A, ONISCHAK, M., BABU, S. P. **Development of biomass gasification to produce substitute fuels.** PNL- 6518, Pacific Northwest Laboratory (PNL), Richland, WA, USA, p. 14, 1988.

FILHO, Wilson B. do N.; FRANCO, Carlos R. Avaliação do potencial dos resíduos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 20, n.20, 2015.

FRIEDMAN, Henry L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.** v. 6, n.1, p. 183-195. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1964.

GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis.** 1. ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2008.

HENRIQUE, W.; BOSE, M.L.V. Milho e sorgo. **In: Simpósio sobre nutrição de bovinos**, p. 229-258, 1995.

HONORATO, Andressa. C.; MACHADO, Jocasta. M.; CELANTE, Gizele; BORGES, Wesley. G. P.; DRAGUNSKI, Douglas. C.; CAETANO, Josiane. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindústrias. **Ver. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.19, n.7, p.705-710, 2015.

JOSEPH, Mencil D.; PRIME, Bruce R. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.** 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

JUNIOR, Acácio R. de L.; FONSECA, Bruno G.; SILVA, Márcio E. da. Produtos ecoeficientes na arquitetura: o emprego de materiais lignocelulósicos. **Janus**, Lorena, n.20, p. 35-47, Jul./Dez., 2014.

KADAM, Kirian L.; MCMILLAN, James D. Availability of corn stover as a sustainable feedstock for bioethanol production. **Bioresource Technology**, v.88, p. 17-25, 2003.

KISSINGER, Homer E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v.29, n. 11, p. 1702 – 1957.

KITANI, O.; HALL, C. W. **Biomass Handbook.** New York: Grodon and Breach Science Publishers Ltd, 1989.

KOOPMANS, Auke; KOPPEJAN, Jaap. Agricultural and forest residues – generation, utilization and availability. **In: Regional Consultation on Modern Application of Biomass Energy**, p. 6-10, 1997.

KUMAR, Jothi V.; PRATT, Benjamin C. Compositional analysis of some renewable biofuels. **American Laboratory.** North Carolina, v. 28, n. 8, p. 15-20, Maio 1996.

- LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v.56, n.1,p.1–24, 1997.
- LYND, L. R.; WYMAN, C. E.; GERNGROSS, T.U. Biocommodity engineering. **Biotechnology Progress**, v.15, p.777–93, 1999.
- MARCONCINI, José M.; ITO, Edson N.; PAES, Maria C. D.; TEIXEIRA, Flavia F.; MATTOSO, Luiz H. C. Metodologia de caracterização morfológica de palha de milho baseada em microscopia ótica e eletrônica. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 13f., São Carlos, 2008.
- MENEZES, Marta J. S. **Poder Calorífico e Análise Imediata da Maravalha de Pinus (*Pinus sp*) e Araucária (*Araucaria angustifolia*) de Reflorestamento como Resíduos de Madeireira**. 2013. 14 f. Tese. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2013.
- MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**. v.83, ed. 1, p. 37-46, may 2002.
- MONTOYA, Marco A.; PASQUAL, Cássia A.; LOPES, Ricardo L.; GUILHOTO, Joaquim J. M. As relações intersetoriais do setor energético no crescimento da economia Brasileira: Uma abordagem insumo-produto. **Nereus**, 2013.
- NIGAM, Poonam S.; PANDEY, A. **Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2009.
- OLIVEIRA, Mariana A.; DONEGA, Mateus A.; PERALTA, Rosane M.; SOUZA, Cristina G. M. Produção de inóculo do cogumelo comestível *Pleurotus pulmonarius* (Fr.) Quélet – CCB19 a partir de resíduos da agroindústria. **Ciência Tecnologia Alimentar**, v.27, p.84-87, Campinas, 2007.
- OMAR, Seye; CORTEZ, Luís A. B.; GÓMEZ, Edgardo O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **Encontro de Energia no Meio Rural**, Campinas, 2003.
- OPFERMANN, J.; KAISERSBERGER, E. An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis. **Thermochimica Acta**. Amsterdam, v. 203, p. 167-175, February, 1992.
- PELEG, Micha.; NORMAND, Mark D.; CORRADINI, Maria G. The Arrhenius equation revisited. **Food Science and Nutrition**. v. 52, n. 9, p. 830-851, 2012.
- PIMENTEL, André S.; ARBILLA, Graciela. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, ISSN 1678-7064, Julho/Agosto 2003.
- Plano Nacional de Energia 2030/ Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética - Brasília: MME: **EPE**, 2007.

PRETO, E. V.; MORTOZA, G. L. **Geração de energia elétrica utilizando biomassa**. 2010. 82f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Elétrica. Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

QUIRINO, Waldir F., VALE, Ailton T. do, ANADRADE, Ana Paula A. de, ABREU, Vera L. S., AZEVEDO, Ana Cristina dos S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**. Brasília, nº89, pag 100-106, abr. 2005.

RIEGEL, Izabel; MOURA, Angela B. D.; MORISSO, Fernando D. P.; MELLO, Fabiano de S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v.32, n.3, p.533-543, Viçosa-MG, 2008.

RICHARD, T. TRAUTMANN, N. **Substrate composition table**, Cornell University Ithaca, NY. Disponível em: <<http://compost.css.cornell.edu/calc/lignin.noframes.html>>. Acesso em 26 abril 2016.

ROSA, B. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na alimentação de bovinos de corte. **In: Simpósio Goiano sobre produção de bovinos de corte**. p. 153-161, 1999.

SANTOS, Kássia G. dos. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. 235 f. Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SALAZAR, R.F.S; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. **Estudo da decomposição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 6., 2005, Campinas. Anais... Campinas: UNICAMP, 2005. P.6.

SOUZA, Fúlvio R. B. **Síntese e caracterização de hemiceluloses catiônicas a partir do reaproveitamento da palha de milho**. 2012, 53f. Tese (mestre em química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

SPEYER, R. **Thermal Analysis of Materials**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 1994.

STAISS, Christian; PEREIRA, Helena. Biomassa, energia renovável na agricultura e no sector florestal. **Revista Agros**, n.1, 2001.

TRNINID, M.; WANG, L.; VÁRHEGY, G.; GR Ø NLI, M.; SKREIBERG, Ø. **Energy and Fuels**, v. 26, 2012.

VALE, Ailton T. do; DANTAS, Vandui F. de S.; ZAMBRZYCKI, Geraldo C. Potencial energético dos resíduos da cultura do milho (*Zea mays*). **Evidência**, Joaçaba v.13, n.2, p.153-164, Jul./Dez., 2013.

ZANATTA, Elciane R. Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. **Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Toledo, Paraná, 2012.

ZANATTA, Elciane R.; REINEHR, Thiago O.; AWADALLAK, Jamal A.; KLEINUBING, Sirlei J.; SANTOS, João B. O. dos, et al. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, Fevereiro, 2016.

WAMPLER, Thomas P. **Applied Pyrolysis Handbook**. 2. ed. Florida: CRC Press, 2006.