

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANA BAPTISTA CENCI

**AVALIAÇÃO DA COMBUSTÃO DE UM RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO E
OBTENÇÃO DO PODER CALORÍFICO POR DIFERENTES METODOLOGIAS**

FRANCISCO BELTRÃO

2022

GIOVANA BAPTISTA CENCI

**AVALIAÇÃO DA COMBUSTÃO DE UM RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO E
OBTENÇÃO DO PODER CALORÍFICO POR DIFERENTES METODOLOGIAS**

**Evaluation of the combustion potential of a corn harvest waste and obtaining
the calorific value by different methodologies**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora: Michele Di Domenico

FRANCISCO BELTRÃO

2022



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

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

GIOVANA BAPTISTA CENCI

**AVALIAÇÃO DA COMBUSTÃO DE UM RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO E
OBTENÇÃO DO PODER CALORÍFICO POR DIFERENTES METODOLOGIAS**

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

Data de aprovação: 08/dezembro/2022

Michele Di Domenico

Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Francisco Beltrão - PR

Irede Angela Lucini Dalmolin

Doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Francisco Beltrão - PR

Giane Golçalves Lenzi

Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Ponta Grossa - PR

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

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à Prof.^a Dra. Michele Di Domenico, por todo o conhecimento compartilhado, pela paciência, compreensão e dedicação em me orientar em absolutamente todas as etapas desse trabalho.

A todos os professores da UTFPR-FB que contribuíram com meu aprendizado durante a minha formação, agradeço por todos os ensinamentos e pelo crescimento pessoal.

A todos os amigos que eu fiz durante a minha trajetória acadêmica, e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

RESUMO

A preocupação ambiental acerca do uso de energia não renovável motiva a criação de novas pesquisas que possibilitem uma geração mais sustentável. Nesse contexto, as biomassas lignocelulósicas, como os resíduos agroindustriais, podem ser aproveitados para a geração de energia térmica limpa com uma menor emissão de gases poluentes. Nesse trabalho, foi utilizado o resíduo proveniente da colheita de milho (RM) para estudo, sendo composto por principalmente a palha e o sabugo do milho. Diversas análises de caracterização foram realizadas e comparadas com valores encontrados na literatura. Foi dado enfoque para a obtenção do valor do poder calorífico do resíduo por diferentes métodos, pois é um dos parâmetros mais importantes para medir a eficiência de um combustível sólido. O poder calorífico foi obtido por meio de uma bomba calorimétrica como parâmetro exato para posterior comparação, e obteve-se o valor de 16,08 MJ/kg. Também foram utilizadas diversas correlações empíricas para encontrar esse parâmetro, obtendo-se o valor médio de 17,74 MJ/kg. Ainda, foi avaliado o calor de combustão, correlacionando-o com o poder calorífico, por meio da integração da curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC), obtida por um equipamento de termogravimetria. O valor encontrado por esta metodologia foi de 14,00 MJ/kg, inferior ao obtido por bomba calorimétrica ou pelas correlações empíricas. Para a análise termogravimétrica foi empregado ar sintético com um fluxo de gás de 100 mL/min e com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, iniciando em temperatura ambiente até 900 °C. Foi avaliado o perfil de combustão do RM a partir das curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e de DSC. Os resultados das análises de caracterização, imediata e elementar, demonstram que o RM possui baixa umidade (5,72%) e um valor adequado de carbono fixo (18,53%), além de um alto teor de carbono (44,64%), e baixos teores de enxofre (0%) e de nitrogênio (0,63%). Esses parâmetros, juntamente com os resultados de poder calorífico e termogravimetria, indicam que esse resíduo tem potencial de aproveitamento para a geração de energiatérmica limpa.

Palavras-chave: combustão; poder calorífico; biomassa; resíduo de milho; energia renovável.

ABSTRACT

The environmental concern about the use of non-renewable energy motivates the creation of new research that allows a more sustainable generation. In this context, lignocellulosic biomass such as agro-industrial residues can be used to generate clean thermal energy with less emission of polluting gases. In this work, the residue from the corn harvest (RM) was used for the study, consisting mainly of corn straw and cob. Several characterization analyzes were carried out and compared with values found in the literature. The focus was given to obtaining the calorific value of the residue by different methods, as it is one of the most important parameters to measure the efficiency of a solid fuel. The calorific value was obtained by means of a bomb calorimeter as an exact parameter for later comparison, and the value of 16.08 MJ/kg was obtained. Several empirical correlations were also used to find this parameter, obtaining an average value of 17.74 MJ/kg. Also, the heat of combustion was evaluated, and correlated with the calorific value, through the integration of the differential scanning calorimetry (DSC) curve obtained by thermogravimetry equipment. The value found by this methodology is 14.00 ± 0.03 MJ/kg, lower than that obtained by bomb calorimetry or by empirical correlations. For the thermogravimetric analysis, synthetic air was used with a gas flow of 100mL/min and a heating rate of 10 °C/min, starting at room temperature up to 900 °C. The RM combustion profile was evaluated from thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and DSC curves. The results of the characterization analyzes, proximate and elemental, demonstrate that the RM presented low moisture (5.72%) and an adequate fixed carbon (CF) value (18.53%), in addition to a high carbon content (44.64%), a low sulfur (0%) and nitrogen (0.63%) contents. These parameters, together with the results of the other analyzes indicate that this residue has the potential to be used for the generation of clean thermal energy.

Keywords: calorific value; biomass; combustion; corn residue; renewable energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fontes de Biomassa.....	16
Figura 2 – Curvas de TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar.....	20
Figura 3 – Curva DSC da combustão do coco babaçu	21
Figura 4 – Sequência Metodológica.....	24
Figura 5 – Resposta da decomposição mássica do RM em função da temperatura.....	34
Figura 6 – Curva de TG e DTG do RM com dados de perda de massa.....	35
Figura 8 – Curva DSC do RM.....	39
Figura 9 – Curva DSC para biomassas agrícolas	40
Figura 10 – Curva DSC para a palha da cana-de-açúcar.....	41
Figura 11 – Curva DSC para diferentes biomassas e carvão	41
Figura 12 – Área de integração do DSC da análise 1	42
Figura 13 – Área de integração do DSC da análise 2	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações empíricas para a determinação do PCS	23
Tabela 2 – Equações e Normas para a análise imediata do RM	25
Tabela 3 – Equações e Normas para a análise lignocelulósica do RM.....	26
Tabela 4 – Equações empíricas selecionadas para determinação do PCS (MJ/kg).....	28
Tabela 5 – Dados da análise da densidade do RM	30
Tabela 6 – Dados da análise imediata do RM em comparação com a literatura.....	31
Tabela 7 – Dados da análise elementar do RM em comparação com a literatura.....	32
Tabela 8 – Dados da análise lignocelulósica do RM em comparação com biomassas da literatura	33
Tabela 9 – Dados do comportamento da perda de massa do RM.....	36
Tabela 10 – Valor do PCS por bomba calorimétrica para o RM em comparação com a literatura.....	37
Tabela 11 – Valores do PCS (MJ/kg) do RM por correlações empíricas.....	38
Tabela 12 – Comparação da literatura entre valores de PCS por bomba calorimétrica e do calor de combustão por DSC.....	43
Tabela 13 – Comparativo entre os valores encontrados para o poder calorífico pelos diferentes métodos (MJ/kg)	45
Tabela 14 – Comparativo entre PCS (MJ/kg) e PCI (MJ/kg)	45
Tabela 15 – Densidade bioenergética do RM e de outras biomassas da literatura.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CF	Carbono Fixo
COEXP	Coordenação de Estação Experimental
CZ	Cinzas
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LABBIM	Laboratório de Bioprodutos e Energia
MV	Matéria Volátil
NBR	Normas Brasileiras
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
RM	Biomassa Residual Proveniente da Colheita do Milho
TA	Teor de Alfacelulose
TE	Teor de Extrativos
Tf	Temperatura Final
TG	Análise Termogravimétrica
THe	Teor de Hemicelulose
THo	Teor de Holocelulose
Ti	Temperatura Inicial
TLI	Teor de Lignina Insolúvel
TLS	Teor de Lignina Solúvel
Tm	Temperatura Máxima
U	Umidade
UEPA	Universidade Estadual do Pará
UFScar	Universidade Federal de São Carlos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

R\$	Reais
°C	Graus celsius
b.s.	Base seca
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
H ₂	Gás hidrogênio
CH ₄	Metano
O ₂	Gás oxigênio
H ₂ O	Água
C	Carbono
H	Hidrogênio
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
N ₂	Gás nitrogênio
Kj	Kilojoule
Kg	Kilograma
MJ	Megajoule
<i>dap</i>	Densidade aparente
g	Gramma
cm ³	Centímetro cúbico
mL	Mililitro
<i>m_{inicial}</i>	Massa inicial
<i>m_{final}</i>	Massa final
µm	Micrômetro
mg	Miligramma
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
CH ₃ COOH	Ácido acético
NaOH	Hidróxido de sódio
<i>dbio</i>	Densidade bioenergética
m ³	Metro Cúbico
C-C	Ligações Carbono-Carbono

SO _x	Óxidos de Enxofre
H/C	Fração hidrogênio/carbono
O/C	Fração oxigênio/carbono
GJ	Gigajoule

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	Biomassa para energia	15
3.2	Rotas de conversão da biomassa	16
3.3	Caracterização da biomassa	18
3.3.1	Poder calorífico.....	21
<u>3.3.1.1</u>	<u>Bomba calorimétrica</u>	<u>21</u>
<u>3.3.1.2</u>	<u>DSC</u>	<u>22</u>
<u>3.3.1.3</u>	<u>Correlações empíricas</u>	<u>22</u>
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1	Preparação da amostra	24
4.2	Caracterização da biomassa	24
4.2.1	Densidade aparente	24
4.2.2	Análise imediata	25
4.2.3	Análise elementar.....	25
4.2.4	Análise lignocelulósica	26
4.2.5	Poder calorífico superior.....	27
<u>4.2.5.1</u>	<u>Bomba calorimétrica</u>	<u>27</u>
<u>4.2.5.2</u>	<u>Analisador termogravimétrico</u>	<u>27</u>
<u>4.2.5.3</u>	<u>Correlações empíricas</u>	<u>28</u>
4.2.6	Poder calorífico inferior.....	28
4.2.7	Densidade bioenergética	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Caracterização da biomassa	30
5.1.1	Densidade aparente	30
5.1.2	Análise imediata	30
5.1.3	Análise elementar.....	31
5.1.4	Análise lignocelulósica	33
5.1.5	Análise termogravimétrica	33
5.1.6	Poder calorífico superior.....	37
<u>5.1.6.1</u>	<u>Bomba calorimétrica</u>	<u>37</u>

<u>5.1.6.2</u>	<u>Correlações empíricas</u>	<u>37</u>
<u>5.1.6.3</u>	<u>DSC</u>	<u>38</u>
<u>5.1.6.4</u>	<u>Comparação entre as metodologias</u>	<u>44</u>
5.1.7	Poder calorífico inferior.....	44
5.1.8	Densidade Bioenergética	44
6	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de energia global e a preocupação ambiental acerca do uso de energia não renovável motiva a criação de novas pesquisas que possibilitem uma geração mais sustentável. Biomassas lignocelulósicas estão entre as principais fontes utilizadas como matéria-prima na produção de energia renovável (BRAZ, 2014). A conversão da biomassa em energia pode acontecer através de processos químicos, físicos ou bioquímicos, produzindo calor (de forma direta) ou gerando produtos combustíveis (sólidos, líquidos ou gasosos) (CARDONA *et al.*, 2019).

O poder calorífico é compreendido pela quantidade de energia liberada no processo de combustão da biomassa, sendo uma função complexa da sua composição. Esse parâmetro pode ser separado em poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI). O PCS é definido pela quantidade de energia total liberada pela biomassa, considerando que a água do processo de combustão não é vaporizada. Já o PCI considera que parte do calor liberado é transferido para a transformação líquido-vapor da água (GROTTO *et al.*, 2021). Grotto *et al.* (2020) afirma que o poder calorífico é o parâmetro mais importante para medir a eficiência de um combustível sólido.

O equipamento padrão e amplamente utilizado para determinar o valor do PCS é a bomba calorimétrica, cujo princípio envolve a queima completa da amostra em atmosfera oxidante. Entretanto, existem outros métodos que podem ser aplicados quando não há um calorímetro disponível. Por exemplo, correlações empíricas para obtenção do PCS foram desenvolvidas por diferentes autores e são de fácil acesso na literatura. Outro equipamento promissor para encontrar o PCS é o analisador térmico, em que a partir da curva de DSC é possível encontrar um valor correspondente à energia liberada pela biomassa.

Mediante o exposto, neste trabalho, foi determinado o poder calorífico de uma biomassa residual proveniente da colheita de milho (RM), a partir de métodos experimentais e teóricos. Além disso, os cálculos e resultados das análises de caracterização da biomassa foram apresentados de forma a avaliar seu potencial bioenergético, sendo elas: análise imediata, elementar e lignocelulósica, PCI, densidade aparente e bioenergética. Ainda, foi avaliado o comportamento de combustão do RM por termogravimetria.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o potencial de um resíduo da colheita do milho da safra 2019/2020 para geração de energia térmica, estudando a obtenção do poder calorífico a partir de diferentes metodologias, experimentais e teóricas.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Avaliar as propriedades físico-químicas da biomassa residual da colheita do milho (ou resíduo do milho, RM) por meio da análise imediata (umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas) e análise lignocelulósica (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos);
- Determinar as propriedades físico-químicas da biomassa residual da colheita do milho (ou resíduo do milho, RM) por meio análise elementar (C, H, O, N e S)
- Avaliar a combustão do RM a partir de experimentos em analisador termogravimétrico;
- Encontrar o poder calorífico superior (PCS) do RM a partir de experimentos em uma bomba calorimétrica adiabática;
- Quantificar o calor de combustão do RM por meio do método não convencional de calorimetria exploratória diferencial (DSC), correlacionando-se ao PCS;
- Calcular o PCS do RM por meio de correlações empíricas obtidas da literatura;
- Comparar as metodologias aplicadas para obter o PCS, indicando possíveis discrepâncias entre os valores e as causas relacionadas;
- Determinar o poder calorífico inferior (PCI) do RM;
- Determinar a densidade bioenergética (*dbio*) do RM.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

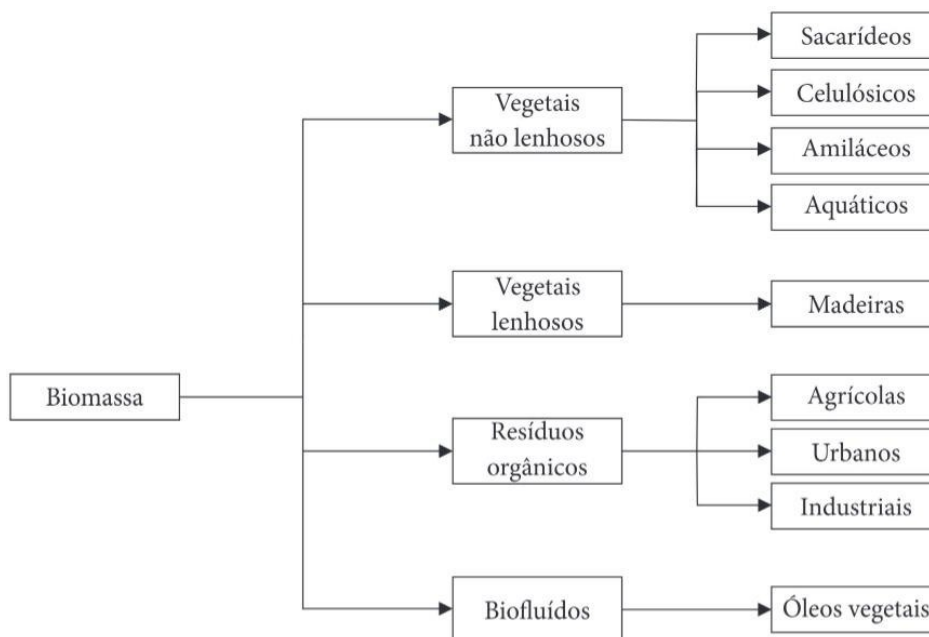
3.1 Biomassa para energia

A Biomassa tornou-se uma matéria de grande relevância no cenário nacional e internacional por seu potencial energético. O Ministério de Minas e Energia (2007) define biomassa como:

Compreende a matéria vegetal gerada pela fotossíntese e seus diversos produtos e subprodutos derivados, tais como as florestas, as culturas e os resíduos agrícolas, os dejetos animais e a matéria orgânica que é contida nos rejeitos industrial e urbano. Esta matéria contém a energia química acumulada através da transformação energética da radiação solar e pode ser diretamente liberada por meio da combustão, ou ser convertida através de diferentes processos em produtos energéticos de natureza distinta, tais como: carvão vegetal, etanol, gases combustíveis e de síntese, óleos vegetais combustíveis e outros (BRASIL, 2007, p. 103).

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2004 (BRASIL, 2004), existem diferentes fontes de biomassas que podem ser separadas em (Figura 1): vegetais não lenhosos, como os compostos sacarídeos, celulósicos, amiláceos e aquáticos; vegetais lenhosos, como o resíduo de madeira; resíduos orgânicos, podendo ser agrícolas, urbanos e industriais; e biofluidos, onde encontram-se os óleos vegetais.

Figura 1 – Fontes de biomassa



Fonte: Adaptado de BRASIL (2004)

Biomassas lignocelulósicas são as mais abundantes no mundo para aproveitamento energético (NAKAEMA, 2021). São constituídas majoritariamente pela combinação dos polímeros naturais de carboidratos denominados celulose, hemicelulose e lignina, e menores porcentagens de lipídios, proteínas, outros extrativos e cinzas (KLASS, 2004). Do ponto de vista estrutural e energético, a biomassa contém menos carbono e mais oxigênio que fontes de combustíveis não renováveis e, portanto, um poder calorífico menor (DEMIRBAS, 2010).

A exploração do uso da biomassa lignocelulósica como fonte de energia renovável pode e deve ser ampliada, juntamente com o desenvolvimento de tecnologias para reduzir custos, visto que são matérias que emitem, na sua maioria, menos gases poluentes para a atmosfera (CORTEZ *et al.*, 2008). Além disso, a geração de energia através da biomassa é uma das principais alternativas para reduzir a dependência energética de combustíveis fósseis e diversificar a matriz energética (SILVA *et al.*, 2021).

Conforme o relatório do Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2021), o Brasil aumentou a participação do uso de energia renovável na matriz energética, com destaque para o aproveitamento de biomassa de cana-de-açúcar. Em 2020, 19,1% da Oferta de Energia Interna foi proveniente da biomassa da cana e cerca de 0,39% de outras biomassas. Porém, ainda existe pouca abertura para a exploração de outras biomassas geradas em grande escala, como por exemplo, o resíduo da colheita do milho.

O Brasil é o terceiro maior produtor de safra de milho no mundo, ficando apenas atrás dos Estados Unidos e da China (FIESP, 2021). Cardoso (2012) afirma que para cada tonelada de milho produzido, são geradas aproximadamente 2,3 toneladas de palhada de milho provenientes da colheita, e, na safra de 2019/2020, estima-se que foram produzidas mais de 200 mil toneladas desse resíduo (IDELBRANDO, 2021). Portanto, são vários os indicativos do potencial energético do resíduo de milho.

3.2 Rotas de conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida em energia por meio de diferentes processos, divididos em três rotas: termoquímicas, onde encontram-se a combustão, gaseificação e pirólise; bioquímicas, como a biodigestão e fermentação; e físico-

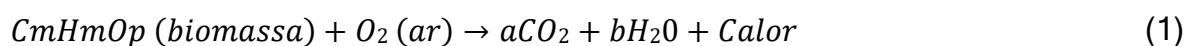
químicas, como a extração e esterificação. A definição do processo mais eficiente a ser utilizado pode depender de várias características da biomassa com base nas suas propriedades combustíveis (GARCÍA *et al.*, 2012). Em paralelo, torna-se importante conhecer a estrutura química da biomassa e seus componentes orgânicos, além da sua disponibilidade (BALAT *et al.*, 2009).

As rotas termoquímicas são comumente empregadas para conversão da biomassa em combustíveis de alto poder calorífico. O processo termoquímico mais utilizado é a combustão direta para prover energia em forma de calor, entretanto, as outras rotas podem gerar diferentes tipos de combustíveis e outros elementos para geração de energia térmica e elétrica (OZBAY *et al.*, 2001).

A pirólise é definida como a decomposição térmica do material orgânico em atmosfera não oxidante. As reações envolvidas nesse processo são relativamente lentas e ocorrem em temperaturas moderadas (500 – 800 °C) (SAIDUR *et al.*, 2011). Apesar de ser uma rota ainda em desenvolvimento, atualmente existem diversos estudos sobre o potencial da aplicação desse processo, devido ao poder de converter a biomassa lignocelulósica diretamente em produtos sólidos, líquidos ou gasosos (JESUS *et al.*, 2020). A variação dos parâmetros operacionais configura diferentes tipos de pirólise e, conseqüentemente, são obtidos diferentes rendimentos dos possíveis produtos (BORÉL, 2018).

O processo de gaseificação é definido pela conversão de qualquer material carbonáceo, líquido ou sólido, em gás energético na presença de agentes gaseificantes e em altas temperaturas (SANTOS *et al.*, 2019). Nesse processo, ocorre uma oxidação parcial dos combustíveis, em que os agentes mais comuns são o ar, o vapor d'água e o CO₂ (FREITAS, 2019). Na composição do gás estão presentes CO, CO₂, H₂, CH₄ entre outros elementos, além de contaminantes como particulados e alcatrão.

A combustão é um fenômeno complexo que envolve sucessivas reações homogêneas e heterogêneas, em altas temperaturas (850 °C -1200 °C) e em pressão atmosférica (ARENA, 2012). Demirbas (2004) apresenta a reação química geral da combustão completa da biomassa como sendo:



Entretanto, essa reação não leva em consideração que pode haver mais

elementos na composição da biomassa, como metais pesados, que possuem uma influência significativa no teor de cinzas, podendo até limitar a reação de combustão na prática (LINDBERG *et al.*, 2013).

Para que haja a combustão, é necessário que o combustível (biomassa), o ar (O_2) e o calor sejam recursos disponíveis. Quando esses recursos estão em uma proporção correta, a combustão é auto-sustentável, pois o processo usa a energia que é liberada para iniciar uma nova queima (NUNES *et al.*, 2014; WILLIAMS *et al.*, 2012). O excesso de ar reduz a eficiência do sistema, pois pode diminuir a temperatura e o comprimento das chamas e aumentar as perdas de calor. Já a falta de ar propicia a combustão incompleta, formando gases poluentes como CO e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na presença de fuligem (FRANCISCO, 2012).

O processo de combustão pode ser dividido em alguns estágios. Primeiro, é necessária uma fonte externa de energia para que haja a ignição no processo e a sucessiva perda de umidade do material. Em seguida, acontece a pirólise e gaseificação da biomassa, sucedido de forma rápida e gerando o gás rico em CO, H_2O e CO_2 . A combustão e oxidação ocorrem de fato no último estágio, e, como a biomassa é composta principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio, os principais produtos gerados por meio da sua queima são dióxido de carbono e água, conforme já visto na Equação 1 (GARCÍA *et al.*, 2012; LIMOUSY *et al.*, 2013).

3.3 Caracterização da biomassa

Entre as análises físico-químicas habitualmente utilizadas para caracterizar biomassas para fins combustíveis encontram-se as análises imediata, elementar e lignocelulósica, as análises térmicas, e a determinação do poder calorífico.

A análise imediata consiste em determinar a porcentagem de parâmetros importantes como a matéria volátil (MV), composta basicamente por hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono e metano; o teor de umidade (U), indicado pela quantidade de água livre; o teor de cinzas (CZ), determinado pela fração inorgânica relacionada com o conteúdo incombustível; e o teor de carbono fixo (CF), sendo a quantidade de carbono que ficou retido na forma sólida após o processo de pirólise da biomassa (BRAND *et al.*, 2015; PONTE, 2019).

Maiores frações de CF proporcionam uma maior liberação de energia pela

biomassa e um maior tempo de residência no processo, ou seja, o combustível irá queimar mais lentamente. Por outro lado, altos percentuais de MV refletem em uma queima rápida, favorecendo a ignição. Portanto, elevados teores de CF e baixos teores de MV aumentam o poder calorífico superior do combustível sólido (PCS) (GROTTO *et al.*, 2020; BRAND *et al.*, 2015). Além disso, teores elevados de CZ e U podem representar perdas de produtividade, ocasionando uma diminuição do poder calorífico (FERREIRA *et al.*, 2014).

A análise elementar determina a porcentagens de elementos químicos presentes na massa da amostra, primordialmente de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), e oxigênio (O). A composição elementar de uma biomassa está diretamente ligada ao seu poder calorífico, sendo que altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de oxigênio implicam em um maior valor desse parâmetro (PROTÁSIO *et al.*, 2011).

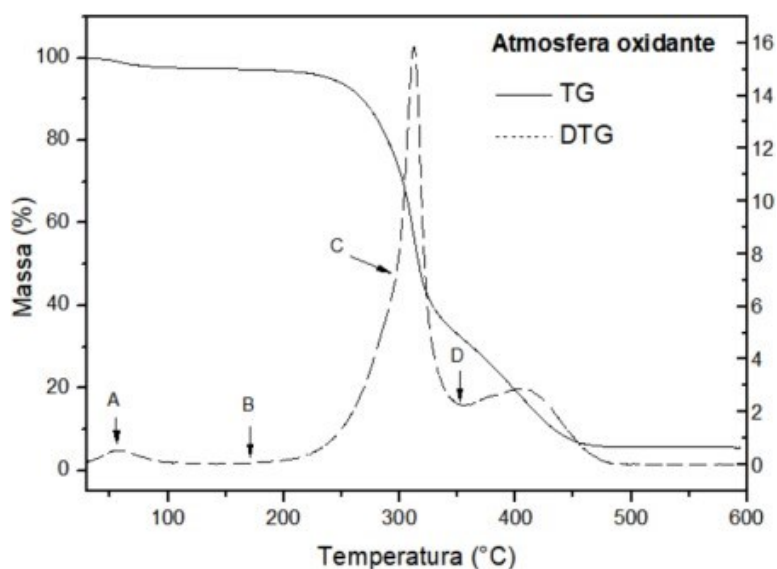
A análise lignocelulósica corresponde aos valores percentuais dos biopolímeros celulose, hemicelulose e lignina presentes na amostra. A celulose é um polímero de cadeia longa composta por monômeros de glicose. A hemicelulose é formada pela união de diferentes monossacarídeos como glicose, manose, galactose, xilose e arbinose. A lignina é composta por grupos polifenólicos ligados entre si de forma ramificada sem estrutura definida, em que as moléculas podem diferir dentro de um mesmo vegetal. (MONTEIRO, 2017; SCHENA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2021). O percentual de lignina contribui diretamente para a avaliação do potencial energético do biocombustível sólido durante combustão, pois proporciona uma queima mais lenta do combustível, devido a sua resistência térmica, influenciando diretamente no valor do PCS (TEIXEIRA *et al.*, 2016)

Algumas técnicas analíticas são amplamente utilizadas em estudos para a investigação da decomposição térmica da biomassa. A análise termogravimétrica (TG) mede quantitativamente a perda de massa (decomposição) em função do tempo ou temperatura, a partir de uma taxa de aquecimento e tipo de atmosfera previamente definidos. A termogravimetria derivada (DTG) é formada a partir da primeira derivada da curva de TG. Com os dados dessas análises, é possível identificar a composição e decomposição do material, analisar sua estabilidade térmica e determinar sua cinética de reação (PIELICHOWSKA; NOWICKA, 2019).

Oliveira (2020) realizou as análises TG e DTG referentes ao estudo da decomposição térmica em atmosfera oxidante do bagaço da cana-de-açúcar e

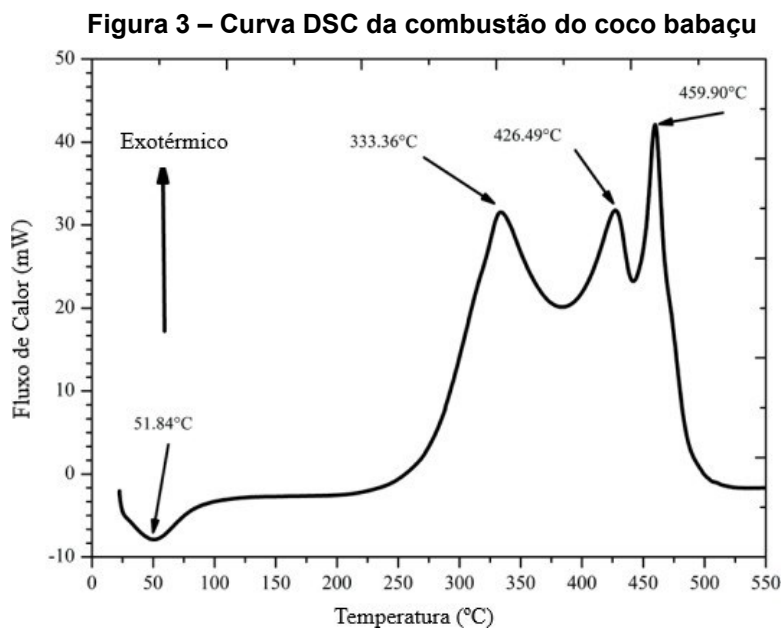
encontrou as seguintes curvas apresentadas na Figura 2. O estágio A é referente à eliminação da água da matéria, o estágio B representa o início da despolimerização da hemicelulose, o estágio C é relacionado com a decomposição da celulose e o estágio D é referente à decomposição da lignina.

Figura 2 – Curvas de TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Oliveira (2020)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma análise térmica utilizada para quantificar a variação da entalpia da amostra que ocorre pelas transformações físico-químicas a partir de um material de referência (QUEIROZ *et al.*, 2016). Nesse processo, a amostra e referência são colocadas em suportes no instrumento, e é aplicada uma taxa linear de aquecimento. Assim, o DSC é capaz de medir a diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência (Figura 3). Um aumento na temperatura do sistema implica em um processo exotérmico, e uma diminuição da temperatura, em um processo endotérmico (PROTÁSSIO, 2017). É interessante apontar que muitos equipamentos de termogravimetria disponíveis no mercado conseguem realizar as análises de TG/DTG, DSC de forma acoplada.



Fonte: Protásio (2017)

3.3.1 Poder calorífico

O poder calorífico de uma biomassa pode ser definido como a energia térmica liberada no processo de combustão completa, e, segundo Grotto *et al.* (2020) é o parâmetro mais importante para medir a eficiência de um combustível sólido. O poder calorífico pode ser subdividido em poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS considera a quantidade de energia liberada na combustão presumindo que a água contida nos produtos está na fase líquida. Portanto, não leva em conta a energia do processo direcionada à transformação de fase líquido-vapor da água (processo endotérmico), e considera toda a energia proveniente das propriedades da biomassa. Já o PCI considera que parte da energia liberada no processo é voltada para a vaporização da água e, por isso, o valor do PCI é menor que o PCS (GROTTO *et al.*, 2021).

3.3.1.1 Bomba calorimétrica

A determinação do PCS por meio da bomba calorimétrica acontece mediante a combustão total da amostra na presença de O₂ em alta pressão em uma câmara isolada do ambiente (OUVERNEY *et al.*, 2020). A reação é iniciada a partir de uma corrente elétrica que passa por um fio, e, em seguida, a reação exotérmica (combustão) aquece a água que circunda a câmara. A variação da temperatura da

água em função do tempo é obtida por um termômetro de precisão e, a partir disso, pode-se calcular o poder calorífico da amostra. É determinado o valor do PCS a partir desse equipamento, pois a água gerada no processo não passa para o estado vapor.

Autores como Sheng e Azevedo (2005) e Francesquett *et al.* (2013) explicam que o processo no calorímetro pode ser complicado por requerer procedimentos de configuração, medição e cálculo, além de apresentar algumas limitações como ser um método destrutivo, gerar resíduos (mesmo que em baixas quantidades), e apresentar risco pela operação de sistemas pressurizados (cilindro de O₂ e câmara de combustão).

3.3.1.2 DSC

Em 1977, Fyans introduziu uma alternativa viável de determinação do poder calorífico de materiais combustíveis através da análise de DSC. Ao integrar a área total abaixo da curva, é encontrado um valor proporcional ao poder calorífico relacionado com a combustão da amostra (OUVERNEY *et al.*, 2020; MAHAPATRA, 2016; QUEIROZ *et al.*, 2016).

No entanto, Ouverney *et al.* (2020) verificaram que durante a determinação do poder calorífico a partir da análise DSC, pode não ocorrer a combustão total da amostra. Esse fato é explicado pois em uma bomba calorimétrica, o oxigênio puro em alta pressão é usado para queimar a amostra, para garantir um excesso de oxigênio suficiente para completar a reação em uma câmara fechada e adiabática. Já nas análises térmicas, pode não haver oxigênio suficiente para completar a combustão, já que o O₂ flui em uma pressão ambiente. Ainda, na maioria das análises termogravimétricas, ar sintético é utilizado para efetuar a combustão, possuindo um teor de oxigênio inferior, de aproximadamente 20,9% (com 79,1% de N₂).

Apesar do exposto, alguns autores têm reportado ser possível estimar o valor do poder calorífico por esta técnica, justificando o emprego neste trabalho (OUVERNEY *et al.*, 2020; MAHAPATRA, 2016; QUEIROZ *et al.*, 2016).

3.3.1.3 Correlações empíricas

Diversos autores desenvolveram correlações empíricas para a determinação do poder calorífico a partir de dados da análise imediata e elementar, como Demirbas

(1997), Channiwala e Parikh (2002), Sheng e Azevedo (2005), entre outros. Métodos analíticos são baseados no princípio de que todo constituinte químico presente na matéria contribui para o valor do poder calorífico de acordo com a sua parcela presente na amostra (ULBIG; HOBURG, 2002). Os resultados obtidos entre as diferentes correlações podem também apresentar uma faixa de discrepância, em que a precisão deve ser avaliada para fazer uma seleção apropriada (SHENG; AZEVEDO, 2005).

A Tabela 1 apresenta algumas das equações empíricas presentes na literatura para determinar o PCS a partir das análises imediata e elementar.

Tabela 1 - Equações empíricas para determinação do PCS

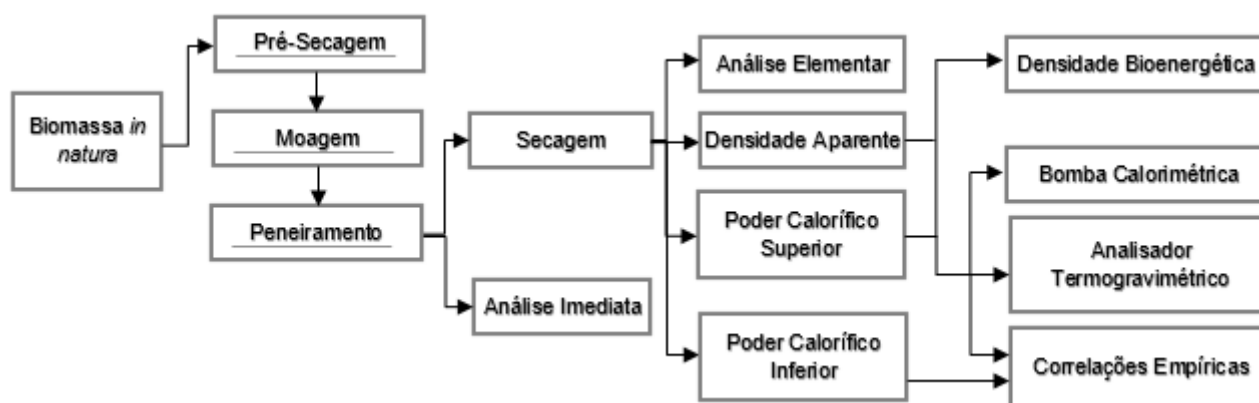
Por Análise Imediata	
Referência	Equação
Demirbas <i>et al.</i> (1997)	$PCS(MJ/kg) = 0,1905(MV) + 0,2521(CF)$
Cordero <i>et al.</i> (2001)	$PCS(MJ/kg) = 0,3543(CF) + 0,1708(MV)$
Parikh; Channiwala e Ghosal (2005)	$PCS(MJ/kg) = 0,3536(CF) + 0,1559(MV) - 0,0078(CZ)$
Sheng e Azevedo (2005)	$PCS(MJ/kg) = 19,914 - 0,2324(CZ)$
Por Análise Elementar	
Referência	Equação
Channiwala e Parikh (2002)	$PCS(MJ/kg) = 0,3491(C) + 1,1783(H) + 0,1005(S) - 0,1034(O) - 0,0151(N) - 0,0211(CZ)$
Sheng e Azevedo (2005)	$PCS(MJ/kg) = 0.3137(C) + 0.7009(H) + 0.0318(O) - 1.3675$

Fonte: Autoria Própria (2022)

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A seqüência das metodologias que foram aplicadas nesse trabalho pode ser visualizada na Figura 4.

Figura 4 – Sequência Metodológica



Fonte: Autoria própria (2022)

4.1 Preparação da amostra

O resíduo agrícola proveniente da colheita do milho (RM) utilizado nesse trabalho foi coletado na cidade de Erechim/RS na safra de 2019/2020. A coleta e preparação do RM ocorreu em um trabalho prévio, conforme a metodologia resumida a seguir (IDELBRANDO, 2021). Primeiro, a biomassa foi pré-seca em estufa de circulação (SOLAB, SL 100/480, Brasil), a 105 °C, durante 24 h. Em seguida, o resíduo foi moído, peneirado em peneiras da série Tyler para um diâmetro de partícula inferior à 250 µm e armazenado em um recipiente vedado.

4.2 Caracterização da biomassa

4.2.1 Densidade aparente

A densidade aparente (d_{ap}) consiste em quantificar a matéria (g) que está compreendida em uma unidade de volume (cm³). Para determinar a d_{ap} (em base seca, b.s.) foi utilizado uma proveta graduada de 5 mL, seguindo a norma ASTM E873-82 (ASTM, 2019), no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR-FB. Primeiramente, a proveta vazia foi pesada, em seguida, a biomassa seca foi

adicionada na proveta até a marca de 1,0 mL de volume, e então anotado a massa correspondente. A partir da Equação 2, será possível quantificar a densidade aparente da biomassa utilizada.

$$d_{ap} = \frac{\text{Massa da biomassa (g)}}{\text{Volume da biomassa (cm}^3\text{)}} \quad (2)$$

4.2.2 Análise imediata

A análise imediata define o teor de umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) contidos na amostra. Esta análise já foi realizada por Idelbrando (2021), e é resumida a seguir. Para realização dos testes, foi utilizado um forno mufla (Zezimaq, Brasil), para 1,0 g de amostra. Primeiro, determinou-se a U a partir da secagem em cadinho de cerâmica à 105 °C, até massa constante. Em seguida, determinou-se a MV (b.s.), submetendo a biomassa à 900 °C por 7 min, em um cadinho com tampa. Então, foi determinado o teor de CZ a partir da queima da biomassa à 550 °C. O teor de CF foi obtido por diferença. Na Tabela 2, encontram-se as equações e normas utilizados para a determinação dos parâmetros descritos.

Tabela 2 – Equações e Normas para a análise imediata do RM

Análise	Equação	Norma
U (%)	$U = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{(m_{inicial})} \times 100$	CEN/TS 14774-1
MV (% b.s.)	$MV = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{(m_{inicial})} \times 100$	CEN/TS 15148
CF (% b.s.)	$CF = (100 - MV - CZ)$	-
CZ (% b.s.)	$CZ = \frac{(m_{final})}{(m_{inicial})} \times 100$	CEN/TS 14775

Nota: $m_{inicial}$ é a massa de amostra contida no cadinho antes da respectiva análise e (m_{final}) é a massa da amostra que restou no cadinho após cada análise.

Fonte: Autoria Própria (2022)

4.2.3 Análise elementar

Esta análise foi feita em um Analisador Elementar EA1108 da marca Fisons Instruments (Bramford, UK) da Central Analítica do Departamento de Química da UFSCar, na cidade de São Carlos-SP. Neste procedimento, inicialmente, um fluxo de purga contínuo de hélio é aplicado no reator com a amostra, mantido a 1.020 °C. Em

seguida, ocorre a oxidação dos compostos a partir da introdução de oxigênio na corrente de purga. Para determinação e quantificação dos elementos foi utilizado um cromatógrafo gasoso. A partir desta análise, o oxigênio é determinado por diferença, de acordo com a Equação 3.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%CZ) \quad (3)$$

4.2.4 Análise lignocelulósica

A caracterização lignocelulósica do RM já foi aplicada em trabalho prévio (PAEZ, 2022) em que as análises foram realizadas em laboratórios localizados na COEXP da UTFPR, Campus Francisco Beltrão. As análises foram feitas para determinar o teor percentual de extrativos, lignina, holocelulose, alfacelulose e hemicelulose, seguindo as normas e equações dadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Equações e Normas para a análise lignocelulósica do RM

Análise	Equação	Norma
	$TE = \left(\frac{m_{final}}{m_{inicial}}\right) * 100$	
Extrativos	$m_{inicial}$	TAPPI, 2007 (T 204 cm-97)
	$TLI = \left(\frac{m_{final}}{m_{inicial}}\right) * 100$	
Lignina insolúvel	$m_{inicial}$	TAPPI, 2006 (T 222 om-02)
Lignina Solúvel	$TL S = \frac{(4,538 * Abs_{215}) - Abs_{280}}{300 * P} * 100$	
	m	Documentos 236 - Embrapa
Holocelulose	$THo = \left(\frac{m_{final}}{m_{inicial}}\right) * 100$	para Procedimentos para Análise Lignocelulósica (Documentos 236, 2010)
Alfacelulose	$TA = \left(\frac{m_{final}}{m_{inicial}}\right) * 100$	TAPPI, 2009 (T 203 cm-99)
Hemicelulose	$The = THo - TA$	TAPPI, 2009 (T 203 cm-99)

Nota: $m_{inicial}$ é a massa de amostra contida no recipiente antes da respectiva análise e m_{final} é a massa da amostra que restou no recipiente após cada análise. Abs_{280} e Abs_{215} são os valores encontrados na absorvância para os comprimentos de onda 280 nm e 215 nm, respectivamente, e P é o fator de diluição.

Fonte: Autoria Própria (2022)

A análise para determinação dos extrativos foi realizada utilizando uma bateria de aquecimento Sebelin e Extrator Soxhlet da marca CIENTEC, para 4,0 g do

resíduo de 250 μm . Foi utilizado álcool etílico como extrator para 24 refluxos e

posteriormente, a amostra foi seca. Para o teor de lignina, utilizou-se 300 mg da biomassa livre de extrativos. Inicialmente, foi realizada uma etapa de pré-hidrólise ácida com H_2SO_4 72%, com posterior concentração da solução, filtração a vácuo e secagem. A partir da leitura de absorbância do sobrenadante em espectrofotômetro UV-VIS encontrou-se o teor de lignina solúvel e, a partir da pesagem da amostra seca, encontrou-se o teor de lignina insolúvel. Para o teor de holocelulose, foi submetido 3,0 g do resíduo livre de extrativos para reagir com NaClO_2 e CH_3COOH sob agitação magnética, com posterior filtração e secagem da amostra. O teor de alfacelulose foi obtido a partir de 1,0 g da holocelulose seca obtida na etapa anterior, em que foi tratada com NaOH 17,5%, e posteriormente filtrada e seca. O teor percentual de hemicelulose foi calculado por diferença.

O teor de lignina total é a soma entre os valores da lignina solúvel e insolúvel. O teor de celulose foi encontrado pela diferença entre o teor de holocelulose e de hemicelulose.

4.2.5 Poder calorífico superior

Os equipamentos utilizados para determinação experimental foram uma bomba calorimétrica e um analisador termogravimétrico. Para determinação teórica, diversas correlações empíricas foram empregadas.

4.2.5.1 Bomba calorimétrica

A análise de poder calorífico por meio da bomba calorimétrica foi realizada no Laboratório de Bioprodutos e Energia da Biomassa (LABBIM) da Universidade Estadual do Pará (UEPA), Unidade de Marabá (PA). O equipamento utilizado foi a bomba calorimétrica adiabática modelo C1 RC2 Basic, da marca IKA Calorimeters (Wilmington, USA), seguindo a norma NBR 11956/90. Foi utilizado aproximadamente 0,5 g de amostra para a análise.

4.2.5.2 Analisador termogravimétrico

Foi utilizado o Analisador Termogravimétrico (TGA), modelo Q600, marca TA Instruments (New Castle, EUA), na Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco. Os testes foram feitos em duplicata com 5 mg de amostra, numa razão de

aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de 900 °C. O gás de purga utilizado (início do experimento) foi nitrogênio puro (N₂) e o gás de arraste para as reações de combustão foi o ar sintético. Um fluxo de gás de 100 mL/min foi utilizado.

A partir dos dados encontrados referentes à decomposição mássica (TG e DTG) e fluxo de energia (DSC), foi utilizado o próprio *software* do equipamento para integrar a área abaixo da curva DSC: TA Instruments® Universal Analysis 2000 (versão 4.5A).

4.2.5.3 Correlações empíricas

As equações empíricas apresentadas na Tabela 4 foram pré-selecionadas para o cálculo do PCS da biomassa residual da colheita do milho. Estas correlações foram derivadas a partir de uma faixa de valores referentes aos teores das análises imediata e elementar. Por exemplo, Channiwala e Parikh (2002), apresentam que sua equação é válida somente para biomassas nas quais o C, H, O, N, S e CZ estejam na faixa, respectivamente, de: 0,00-92,25; 0,43-25,15; 0,00-50,00; 0,00-5,60; 0,00- 94,08 e 0,00-71,4%. Logo, as equações selecionadas foram verificadas anteriormente a partir dos dados experimentais das análises imediata e elementar.

Tabela 4 – Equações empíricas selecionadas para determinação do PCS (MJ/kg)	
Sheng e Azevedo, 2005	PCS = 19,914 - 0,2324(CZ)
Parikh; Channiwala e Ghosal, 2005	PCS = 0,3536(CF) + 0,1559(MV) - 0,0078(CZ)
Sheng e Azevedo, 2005	PCS = 0,3137(C) + 0,7009(H) + 0,0318(O) - 1,3675
Channiwala e Parikh, 2002	PCS = 0,3491(C) + 1,1783(H) + 0,1005(S) - 0,1034(O) - 0,0151(N) - 0,0211(CZ)

Fonte: Autoria Própria (2022)

4.2.6 Poder calorífico inferior

O poder calorífico inferior da biomassa residual da colheita do milho foi determinado a partir da equação a seguir (Equação 4) (ALVES *et al.*, 2020) que leva em conta a perda de energia envolvida com o consumo dessa energia para a volatilização da água.

$$PCI \left(\frac{MJ}{kg} \right) = PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) - (0,2183 * \%H) \quad (4)$$

Na Equação 4, PCS é o poder calorífico superior encontrado por bomba

calorimétrica (dado em base seca), e o teor de hidrogênio (%H) é obtido na análise elementar.

4.2.7 Densidade bioenergética

A densidade bioenergética (*dbio*) é uma propriedade relevante para definir a qualidade de uma biomassa para aplicações em processos termoquímicos de conversão (ALVES *et al.*, 2020). Esse parâmetro foi calculado a partir da Equação 5, disposta a seguir.

$$dbio \left(\frac{MJ}{m^3} \right) = dap \left(\frac{kg}{m^3} \right) * PCI \left(\frac{MJ}{kg} \right) \quad (5)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da biomassa

5.1.1 Densidade aparente

A Tabela 5 apresenta os valores encontrados para a densidade aparente do RM realizados em quintuplicata em base seca, com média de 212,28 kg/m³. Silva *et al.* (2019) encontraram o valor de 308,4 kg/m³ para a densidade aparente da palha do milho e 168,90 kg/m³ para o bagaço de cana-de-açúcar. Já Lenis *et al.* (2013) encontraram o valor de 281,30 kg/m³ para a madeira de eucalipto. Densidades aparentes altas estão relacionadas com facilidades no transporte e baixo custo de armazenamento (ALVES *et al.*, 2020), entretanto, baixas densidades implicam em uma decomposição mais rápida da matéria.

Tabela 5 – Dados da análise da densidade do RM

Análise	Peso proveta vazia (g)	Peso proveta + RM (g)	Peso RM (g)	Densidade aparente (kg/m ³)
1	37,7791	37,9943	0,2152	215,20
2	37,7818	37,9925	0,2107	210,70
3	37,7818	37,9955	0,2137	213,70
4	37,7828	37,9945	0,2117	211,70
5	37,7829	37,9957	0,2128	212,80
			MÉDIA	212,82 ± 1,74

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.2 Análise imediata

A análise imediata referente à biomassa residual da colheita do milho encontrada por Idelbrando (2021) é apresentada na Tabela 6 onde é possível notar semelhanças com resultados experimentais encontrados na literatura. Autores como Aboyade *et al.* (2011) e Silva e Ataíde (2019) realizaram o experimento e análise a partir da biomassa do sabugo do milho, e Demirbas (1997), a partir a palha do milho, em que ambas as biomassas fazem parte da composição do resíduo estudado nesse trabalho.

Tabela 6 - Dados da análise imediata do RM em comparação com a literatura

Referência	Biomassa	U%	MV% (b.s.)	CF% (b.s.)	CZ% (b.s.)
Idelbrando (2021)	RM	5,72 ± 0,25	78,93 ± 0,28	18,53	2,54 ± 0,13
Aboyade <i>et al.</i> (2011)	Sabugo do milho	6,50	80,20	16,70	3,10
Silva e Ataíde (2019)	Sabugo de milho	7,09	83,11	15,27	1,60
Demirbas (1997)	Palha do milho	12,1	78,70	17,60	3,70
Dorneles <i>et al.</i> (2021)	Madeira de eucalipto	10,1	81,10	15,00	3,90
Grotto <i>et al.</i> (2021)	Bagaço de cana-de-açúcar	8,72	81,90	17,15	0,95
Domenico <i>et al.</i> (2019)	Carvão Mineral	-	24,7	29,8	45,5

Fonte: Autoria Própria (2022)

O valor do CF é muito importante pois está diretamente ligado ao poder calorífico e à eficiência energética. O valor encontrado de 18,53% é próximo às demais biomassas listadas na Tabela 6 e se mostra adequado para a geração de energia.

O valor encontrado para a umidade do RM mostrou-se inferior às biomassas semelhantes citadas. Menores porcentagens desse parâmetro são de fundamental importância para o melhor aproveitamento energético dos resíduos, implicando diretamente no valor do poder calorífico útil. Além disso, porcentagens consideravelmente grandes de umidade podem resultar em problemas de armazenamento e transporte à longas distâncias (GROTTO *et al.*, 2020).

As biomassas possuem baixos teores de cinzas e altos teores de voláteis, acarretando em uma maior facilidade de ignição quando comparado a combustíveis fósseis, mas apresentando baixa resistência, diminuindo o tempo da queima (GARCIA *et al.*, 2012; GROTTO *et al.*, 2020). O teor de CZ encontrado para o RM se assemelha aos dados das demais biomassas listadas, apresentando baixos valores quando comparados com o carvão mineral (DOMENICO *et al.*, 2019).

5.1.3 Análise elementar

Os dados encontrados da análise elementar do RM estão dispostos na Tabela 7. As porcentagens encontradas se relacionam com a quantidade de energia liberada na quebra das ligações químicas destes elementos (DORNELES, 2021).

Demirbas (1997), Kumar *et al.* (2008) e Cunha (2020) encontraram valores semelhantes para a biomassa da palha e sabugo do milho.

Tabela 7 - Dados da análise elementar do RM em comparação com a literatura

Referência	Biomassa	C%	H%	N%	S%	O%	CZ%	Soma
Autoria própria	RM	44,64	4,30	0,63	0	47,89	2,54	100
Demirbas (1997)	Palha do milho	49,00	5,40	0,40	0	44,60	1,00	100,4
Kumar <i>et al.</i> (2008)	Palha do milho	47,40	5,01	0,77	0,31	38,09	8,18	99,80
Cunha (2020)	Sabugo do milho	42,08	5,55	1,19	0,06	49,55	1,57	100,0
Grotto <i>et al.</i> (2021)	Bagaço de cana-de-açúcar	44,25	7,01	0,36	0	47,43	0,95	100,0
Mureddu <i>et al.</i> (2017)	Eucalipto	48,30	5,90	0,12	0	38,47	7,21	100,0
Domenico <i>et al.</i> (2019)	Carvão Mineral	37,4	3,8	0,7	2,7	9,9	45,5	100,0

Fonte: Autoria Própria (2022)

Os resultados apresentam alto teor de carbono (44,64%), sugerindo uma grande proporção de ligações C-C de alta energia, diretamente correlacionado com um alto valor para o PCS (ALVES *et al.*, 2020). O RM também apresenta valores apreciáveis de H, N, e S, se assemelhando à outras biomassas combustíveis na literatura. O teor de enxofre baixo é um parâmetro desejável para aplicações de combustão para geração de energia térmica limpa, podendo evitar custos para a redução da emissão de gases poluentes SOx (ALVES *et al.*, 2020). Entretanto, em comparação aos combustíveis fósseis, a biomassa é conhecida por conter altos teores de O, o que pode diminuir o poder calorífico e dificultar sua conversão térmica.

A razão atômica molar de hidrogênio e carbono (H/C) e oxigênio e carbono (O/C) foram calculadas e resultaram em 1,15 e 0,80, respectivamente. De acordo com McKendry (2002), quanto maiores estes valores, menor será o valor energético de um combustível, pois as ligações entre carbono e oxigênio e carbono e hidrogênio possuem quantidade inferior de energia em comparação às ligações entre carbonos. Alves *et al.* (2020) indicam valores esperados para biomassas lignocelulósicas como 1,52 e 2,05 para H/C e 0,56 e 0,90 para O/C. Dados encontrados na literatura apontam que a razão O/C de combustíveis como o carvão e o alcatrão variam de 0 a 0,30 (AHMAD e SUBAWI, 2013).

5.1.4 Análise lignocelulósica

A partir da Tabela 8 observou-se que os teores de lignina e celulose encontrados para o RM ficaram a baixo de algumas biomassas encontradas na literatura, no entanto, o teor de hemicelulose apresentou um valor relativamente alto. Ao contrário da celulose e lignina, a hemicelulose é mais facilmente liberada em processos térmicos de conversão, sendo um componente importante para decomposição via pirólise. Com relação ao valor de extrativos do RM, este se aproximou do valor encontrado por Soares (2014) para híbridos de eucalipto.

Os valores da análise química, assim como as demais análises de caracterização, podem ter algumas variações conforme as características de cada amostra a partir de diversas situações, como as condições climáticas da plantação e do solo, pragas, colheita e armazenamento.

Tabela 8 - Dados da análise lignocelulósica do RM em comparação com biomassas da literatura

Referência	Biomassa	Hemicelulose%	Celulose%	Lignina%	Extrativos%
Paez (2022)	RM	52,44	20,53	8,66	7
Salazar <i>et al.</i> (2005)	Palha de milho	16,31	41,18	14,14	28,53
Silva (2017)	Bagaço de cana-de-açúcar	13,06	41,42	22,24	23,28
Soares (2014)	Híbridos de Eucalipto	29,89	43,58	21,52	8,26

Fonte: Autoria Própria (2022)

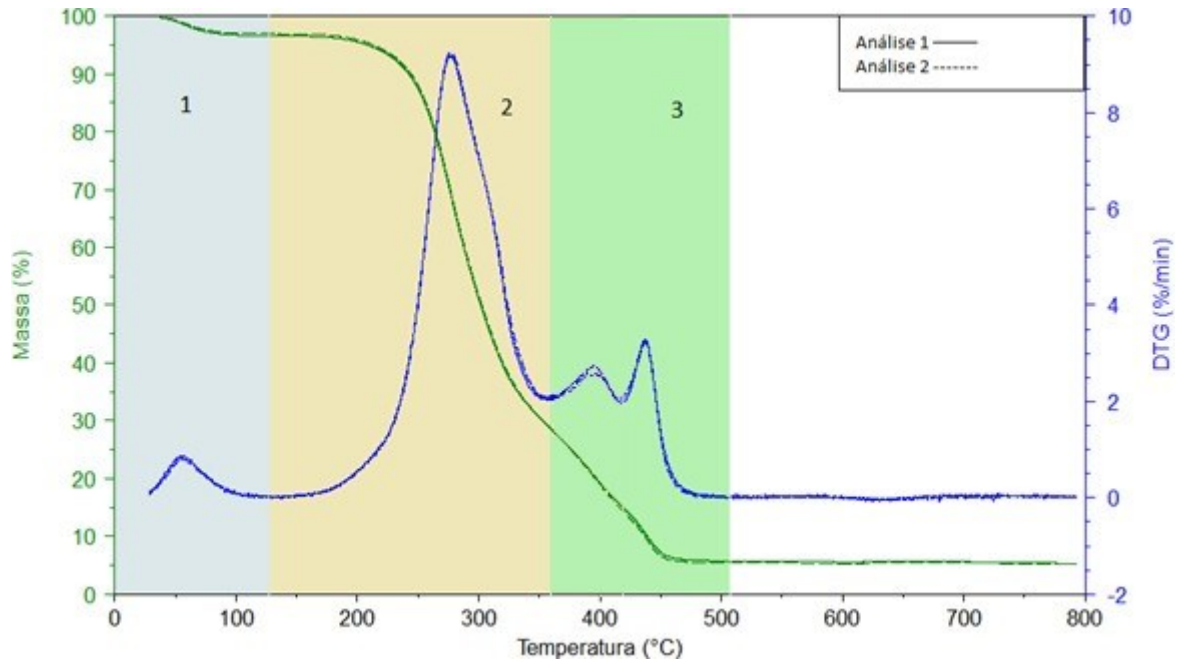
5.1.5 Análise termogravimétrica

Na Figura 5 é possível observar a decomposição mássica do RM por meio das curvas de TG e DTG em atmosfera oxidante (ar sintético) para os dois ensaios realizados. Uma vez que se observa uma grande semelhança entre as curvas, optou-se por selecionar apenas uma delas (análise 1) para a análise dos dados.

Os resultados de termogravimetria encontrados apresentam curvas características de decomposição de biomassas lignocelulósicas, com estágios do comportamento similar aos resultados encontrados por Alves *et al.* (2020) para os resíduos da jaca; por Protássio *et al.* (2017) para o resíduo do coco babaçu; e por

Ponte *et al.* (2019) para o bagaço de cana-de-açúcar.

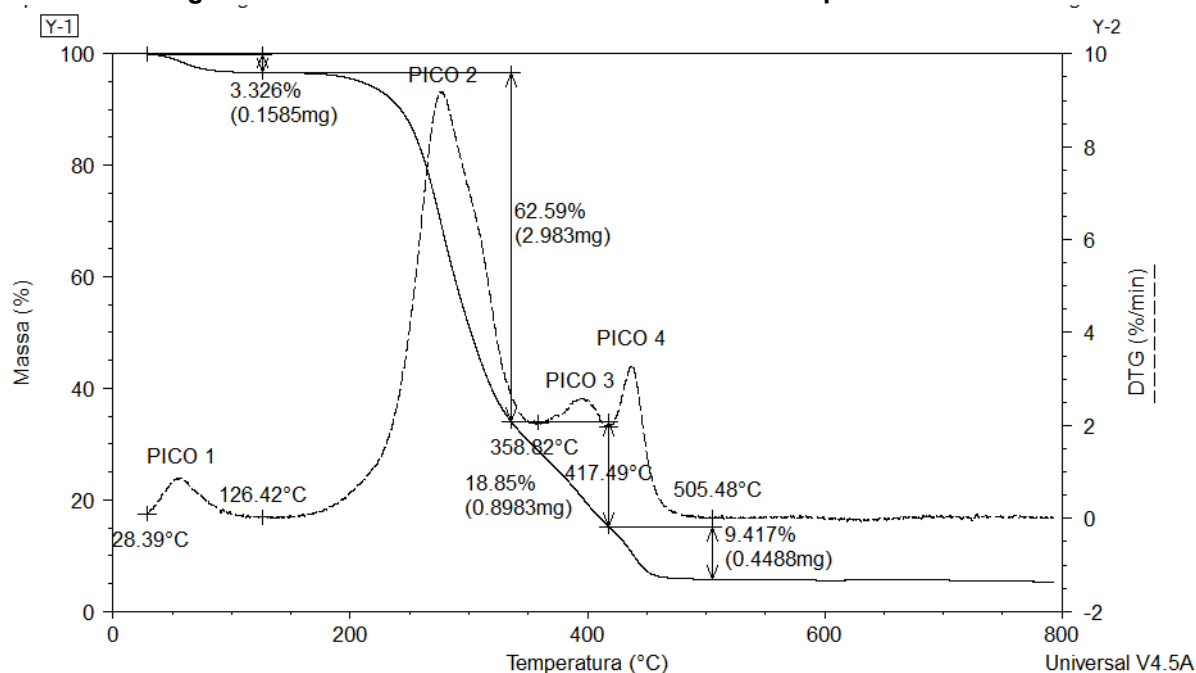
Figura 5 – Resposta da decomposição mássica do RM em função da temperatura



Fonte: Autoria Própria (2022)

Observa-se que a decomposição térmica possui três eventos bem definidos, sequenciados por: secagem (1), pirólise oxidativa (2) e combustão propriamente dita (3). A Figura 6 indica os quatro picos formados a partir da decomposição do RM na curva DTG do primeiro ensaio, além das respectivas perdas de massa e temperaturas dos picos.

Figura 6 – Curva de TG e DTG do RM com dados de perda de massa



Fonte: Autoria Própria (2022)

O pico 1 está relacionado com o evento de secagem, onde ocorre a evaporação da água do RM desde a temperatura ambiente (inicial do experimento, 28 °C) até aproximadamente 130 °C e ocasiona em uma perda de massa de 3,33% (0,158 mg). Como a amostra foi previamente seca, é possível que o RM tenha adsorvido umidade do ar e liberado na análise térmica, o que indica uma característica levemente higroscópica para esta biomassa.

A decomposição dos componentes lignocelulósicos inicia-se principalmente com a despolimerização da hemicelulose que possui baixa estabilidade térmica e volatiliza mais facilmente (GALINA *et al.*, 2019). Por exemplo, Acquah *et al.* (2017) descrevem que a hemicelulose se decompõe entre as temperaturas de 275 e 305 °C e a decomposição de celulose ocorre entre 300 e 325 °C, para biomassas florestais.

O pico 2 está relacionado ao evento de pirólise oxidativa, onde ocorre a liberação do material volátil e formação do material carbonoso a partir da decomposição dos polissacarídeos como hemicelulose e celulose, além da decomposição de parte da lignina (SINGH *et al.*, 2017; ACQUAH *et al.*, 2017). Esse pico é atrelado principalmente à decomposição da hemicelulose, com 62,59% (2,983 mg) de perda de massa. Nesse evento ocorre a maior taxa de decomposição da matéria em todo experimento, com temperatura de taxa máxima em 275,54 °C. Conforme destacado para a análise lignocelulósica, a hemicelulose é o componente

majoritário do RM, confirmando que o pico 2 pode estar atrelado majoritariamente à hemicelulose.

Os picos 3 e 4 correlacionam-se com o último evento de combustão propriamente dita. Nesse evento ocorre a oxidação do sólido carbonoso e a liberação de gases condensáveis e não condensáveis derivados principalmente da lignina (ALVES *et al.*, 2020; ACQUAH *et al.*, 2017; YURDAKUL, 2016). O pico 3 é relacionado majoritariamente com a decomposição da celulose, e é observado que 18,85% (0,898 mg) da matéria orgânica sofre combustão. Próximo a 396 °C inicia-se um novo pico (pico 4) provavelmente relacionado com a degradação da lignina, em que se estende até o final do experimento e resulta em uma perda de massa de 9,42% (0,449 mg). De acordo com Singh *et al.* (2017) a lignina possui alta estabilidade térmica devido à presença de grupos fenólicos em sua estrutura, e Martin *et al.* (2010) confirmam que a degradação desse composto está na faixa de 200 °C – 600 °C.

Em 500 °C é possível observar uma estabilidade (reta) nas curvas TG e DTG indicando o fim da decomposição térmica do RM. Ao final do experimento, a soma total da perda de massa é de 94,28%, apontando que 5,72% (0,27 mg) da massa inicial é formada por conteúdo inorgânico (cinzas). Comparando com o resultado da análise imediata (2,54%), a diferença entre os valores pode ser explicada pelo fato de que nas análises térmicas pode não haver oxigênio suficiente para completar a combustão (OUVERNEY *et al.*, 2020).

Na Tabela 9 estão dispostos os dados de comportamento da perda de massa do RM, como a temperatura inicial, final e máxima dos quatro picos, além da porcentagem de perda de massa e a taxa de decomposição de cada pico.

Tabela 9 – Dados do comportamento da perda de massa do RM

Picos	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Perda de massa (%)	Taxa decomposição (%)/min
1	28,39	126,42	56,44	3,33	0,87
2	126,42	358,82	275,54	62,59	9,19
3	358,82	417,49	396,59	18,85	2,56
4	417,49	505,48	437,46	9,42	3,27
TOTAL				94,28	

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.6 Poder calorífico superior

5.1.6.1 Bomba calorimétrica

O valor do PCS do RM determinado a partir da bomba calorimétrica está apresentado na Tabela 10 a fim de comparação com outras matérias encontradas na literatura. O PCS encontrado nesse trabalho (16,08 MJ/kg) se aproxima de valores encontrados por autores que utilizaram a palha do milho para estudo como Santos e Ohara (16,12 MJ/kg) e Cardoso (17,68 MJ/kg), e distancia-se um pouco do PCS obtido por Silva e Ataíde (19,28 MJ/kg) para o sabugo do milho.

O resultado encontrado também é semelhante para outras biomassas que possuem um alto aproveitamento energético como o bagaço de cana-de-açúcar, com 18,03 MJ/kg (GROTTO *et al.*, 2021), além de ser próximo de valores para madeiras florestais, que giram em torno de 18,80 MJ/kg em base seca (BRITO; CINTRA, 2004). Apesar do valor obtido ser maior que o PCS encontrado para o carvão mineral (15,23 MJ/kg) (DOMENICO *et al.*, 2019) o PCS do carvão vegetal pode chegar à 33,5 MJ/kg (BRITO; CINTRA, 2004).

A partir desse comparativo, nota-se como a biomassa RM é promissora para a produção de bioenergia através da combustão.

Tabela 10 - Valor do PCS por bomba calorimétrica para o RM em comparação com a literatura

Referência	Biomassa	PCS (MJ/kg)
Autoria própria (2022)	RM	16,08
Santos e Ohara (2016)	Palha do milho	16,12
Cardoso (2012)	Palha do milho	17,68
Silva e Ataíde (2019)	Sabugo do milho	19,28
Grotto <i>et al.</i> (2021)	Bagaço de cana-de-açúcar	18,03
Mureddu <i>et al.</i> (2017)	Eucalipto	17,57
Domenico <i>et al.</i> (2019)	Carvão mineral	15,23

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.6.2 Correlações empíricas

Os resultados dos valores de PCS (MJ/kg) do RM a partir de correlações empíricas estão apresentados na Tabela 11. Para estes dados, não foi considerada a propagação de erro a partir dos desvios padrões dos teores da análise imediata,

um vez que os cálculos apresentaram uma baixa magnitude e, portanto, uma baixa relevância.

Tabela 11 – Valores do PCS (MJ/kg) do RM por correlações empíricas

PCS (MJ/kg) por análise imediata	Sheng e Azevedo, 2005	19,32
	Parikh; Channiwala e Ghosal, 2005	18,84
PCS (MJ/kg) por análise elementar	Sheng e Azevedo, 2005	17,17
	Channiwala e Parikh, 2002	15,63
MÉDIA		17,74 ± 1,6

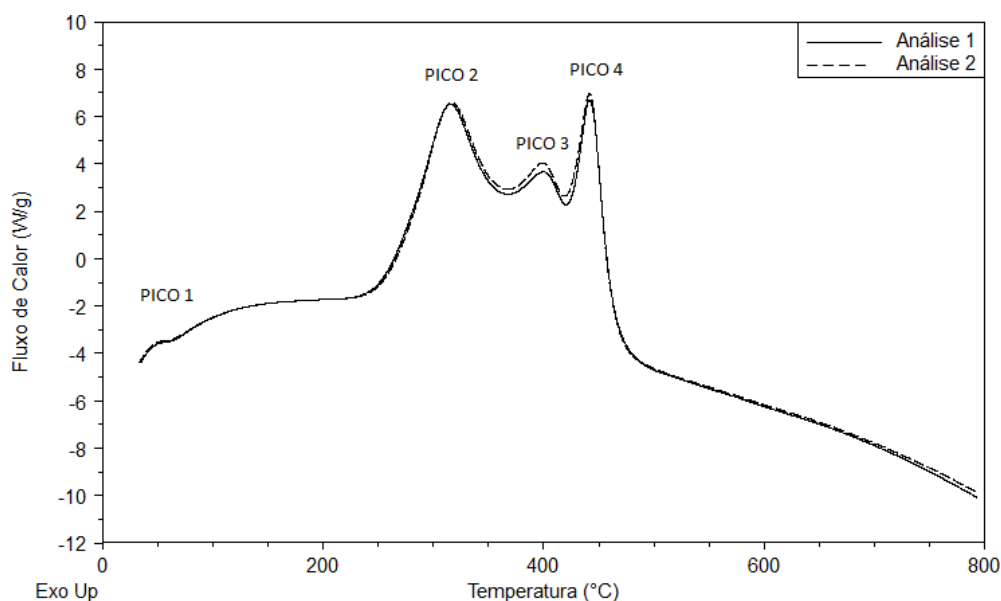
Fonte: Autoria Própria (2022)

A média dos valores encontrados por correlações empíricas (17,74 MJ/kg) distancia-se em 1,66 MJ/kg do valor encontrado por bomba calorimétrica (16,08 MJ/kg), apresentando uma boa aproximação. Ainda, dentre as correlações escolhidas, os resultados apresentaram uma faixa de valores entre 15,63 e 19,32 MJ/kg e um desvio padrão de $\pm 1,6$, indicando que pode haver uma variação considerável entre cada correlação.

5.1.6.3 DSC

A Figura 8 apresenta as curvas de DSC do RM (duplicata), em que é possível identificar o perfil dos processos entálpicos (exotérmicos e endotérmicos) em função do aumento da temperatura durante a degradação da matéria (BRAZ, 2014). Esses estágios estão correlacionados aos eventos já descritos anteriormente para as curvas de TG/DTG.

Figura 8 – Curva de DSC do RM



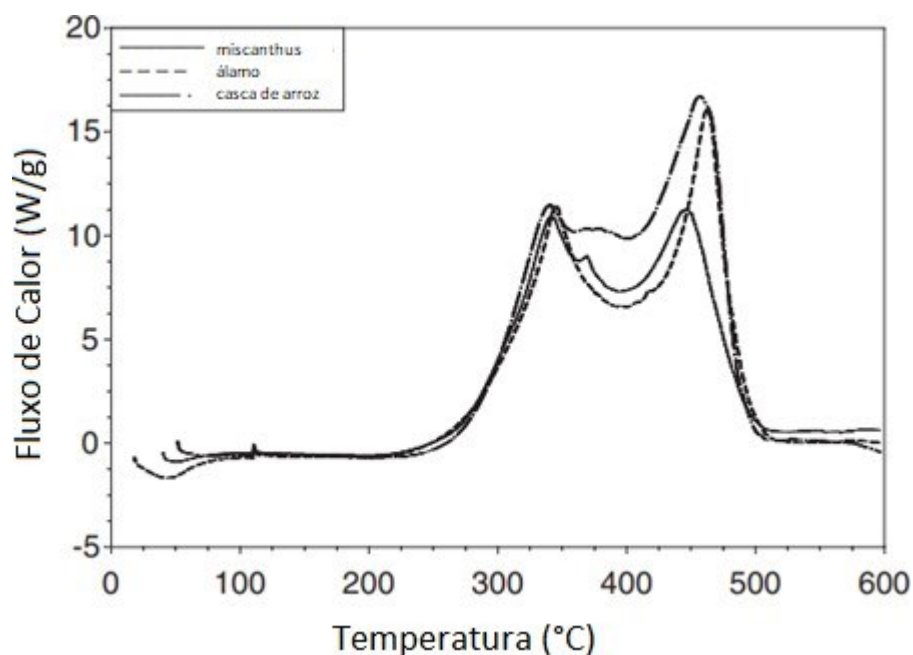
Fonte: Autoria Própria (2022)

O pico 1, com leve concavidade para baixo, está relacionado com o fenômeno endotérmico de perda de água do RM. Este pico é bem menor em relação aos demais, pois uma baixa quantidade de água remanescente da secagem prévia é volatilizada durante o experimento (3,33%). Os três picos exotérmicos observados no DSC (picos 2, 3 e 4) entram em concordância com a faixa de temperatura em que acontece a degradação da hemicelulose, celulose e lignina. A partir de 200 °C inicia-se o primeiro evento com maior contribuição da degradação da hemicelulose e celulose (pico 2), que se estende até o fim do pico 3 em aproximadamente 420 °C. É interessante observar que no último evento exotérmico (pico 4) ligado à decomposição parcial da lignina, no intervalo de 420 °C – 500 °C, o fluxo de calor é maior em relação à perda de massa do último pico. Como a taxa de decomposição de massa é menor nesse mesmo intervalo, constata-se um alto poder calorífico relacionado à lignina.

Também foi observado que comportamento da curva de DSC (para as duas análises) não apresenta uma linha base próximo ao zero do eixo do fluxo de calor, indicando certa imprecisão nesta análise. A linha base foi identificada por diversos autores que empregaram ar sintético como atmosfera oxidante na análise de DSC. Entre esses autores, encontram-se Jacome (2018), para o bagaço de cana-de-açúcar, Shen *et al.* (2015) para talos de milho e outras biomassas, e Kok e Özgür (2013) (Figura 9) para resíduos agrícolas como a casca de arroz, madeira de álamo

e gramínea *miscanthus*.

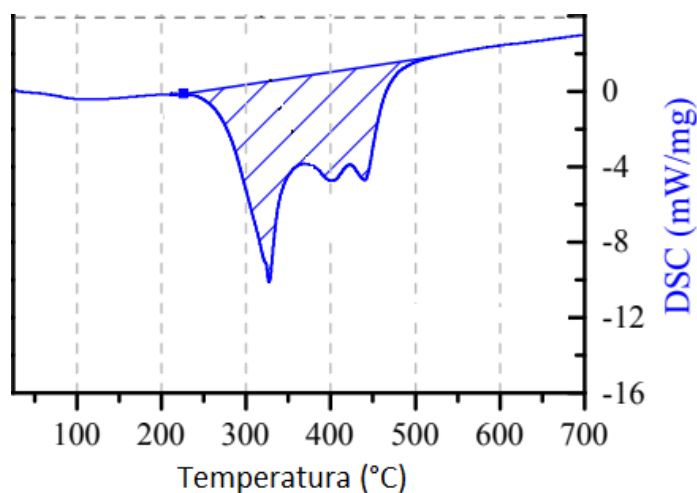
Figura 9 – Curva DSC para biomassas agrícolas



Fonte: Adaptado de Kok e Özgür (2013)

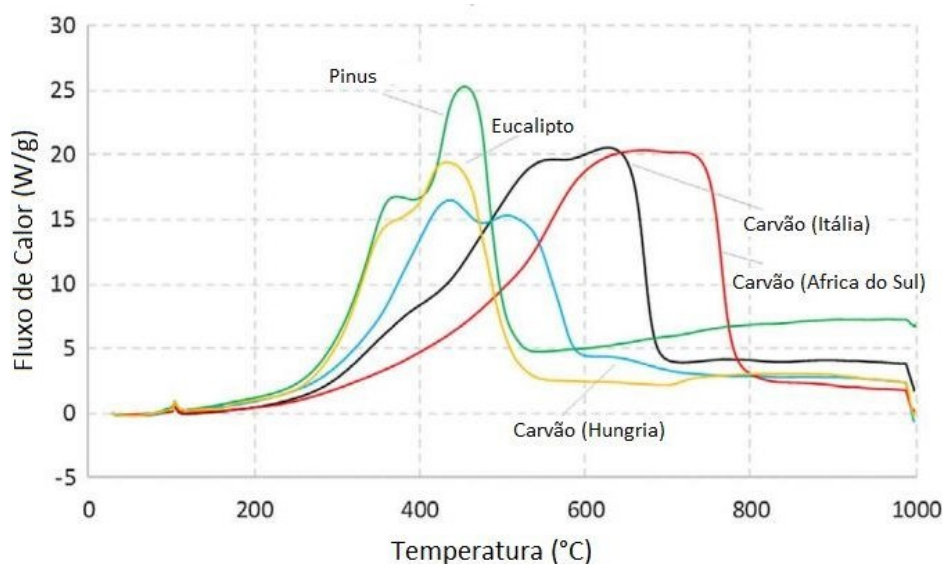
Ainda, é comum encontrar na literatura curvas de experimentos de DSC que não apresentam uma linha de base ideal (próxima ao zero), como encontrado por Jacome (2018) para a palha de cana-de-açúcar (Figura 10), e por Mureddu *et al.* (2017) para biomassas de pinus e eucalipto (Figura 11). Isso possivelmente está ligado a uma instabilidade da análise para fluxos de ar atmosférico e/ou a calibração do próprio equipamento de análise. Assim, a faixa escolhida para a integração da curva deve ser definida com cautela para a melhor avaliação do calor de combustão.

Figura 10 – Curva DSC para a palha da cana-de-açúcar



Fonte: Adaptado de Jacome (2018)

Figura 11 – Curva DSC para diferentes biomassas e carvão



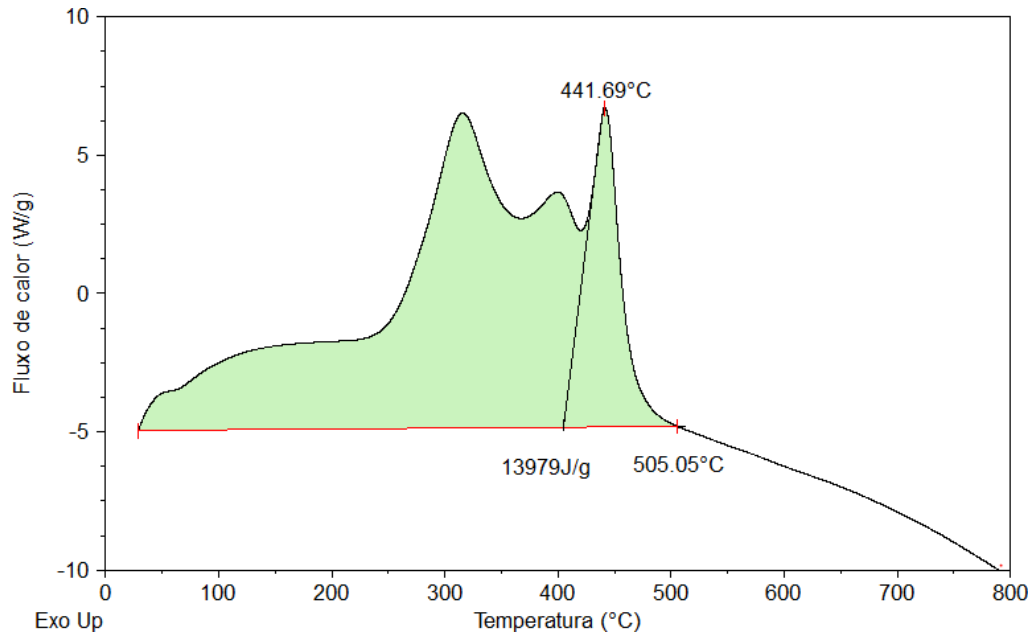
Fonte: Adaptado de Mureddu *et al.* (2017)

Para encontrar a entalpia de reação a partir das curvas de DSC, a faixa de temperatura escolhida foi a do início do experimento (28,39 °C) até o final da combustão (aproximadamente 505 °C), onde já não era mais observada a perda de massa conforme as curvas de TG/DTG. Logo, nesta faixa, a biomassa não libera mais energia até o final do experimento. Conforme indicado na literatura, o poder calorífico pode então ser correlacionado à entalpia de reação, uma vez que o processo de combustão computa a energia liberada pelo sólido na sua queima.

As curvas de DSC com a área integrada são mostradas na Figura 12 (análise

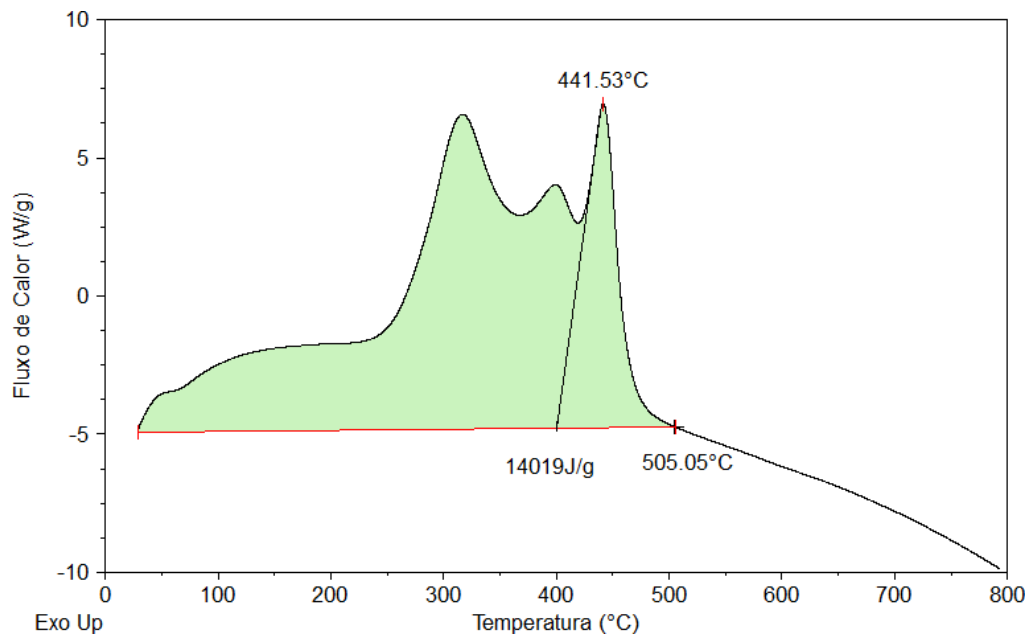
1) e na Figura 13 (análise 2).

Figura 12 – Área de integração do DSC análise 1



Fonte: Autoria Própria (2022)

Figura 13 – Área da integração do DSC análise 2



Fonte: Autoria Própria (2022)

O valor médio de entalpia de reação ou calor de combustão encontrado por essa metodologia é de $14,00 \pm 0,03$ MJ/kg, menor do que o valor de PCS encontrado

a partir da bomba calorimétrica (16,08 MJ/kg). Como explicado anteriormente nesse trabalho, nas análises térmicas não é aplicado oxigênio em excesso para garantir a combustão total da amostra, e sim ar atmosférico. Além disso, os experimentos de combustão no TGA/DSC são realizados a partir de condições não isotérmicas, com baixas razões de aquecimento. O aquecimento lento da amostra pode permitir uma recarbonização (deposição do carbono liberado), até mesmo impedindo a completa liberação do calor pela reação de combustão. Esses fatores possivelmente explicam um valor menor para o calor de reação. Entretanto, a aplicação de biomassas como fontes de combustível em caldeiras também utiliza o próprio ar atmosférico para a combustão. Neste caso, o valor do calor de combustão é mais próximo do valor real liberado na prática.

Alguns trabalhos encontrados na literatura empregam a integração da área abaixo da curva a partir de uma linha base para a avaliação da entalpia de combustão. Na Tabela 12 estão dispostos os valores encontrados do PCS mediante bomba calorimétrica, e do calor de reação liberado para experimentos de combustão por meio da integração da curva de DSC.

Tabela 12 – Comparação da literatura entre valores de PCS por bomba calorimétrica e do calor de combustão por DSC

Jacome (2018)			
Biomassa (b.s.)	Palha de cana-de-açúcar	Bagaço de cana-de-açúcar	
Bomba calorimétrica (MJ/kg)	18,73	18,23	
DSC (MJ/kg)	6,24	5,70	
Kok e Özgür (2013)			
Biomassa (b.s.)	Capim Switchgrass	Gramma Bluestem	Talo de milho
Bomba calorimétrica (MJ/kg)	17,09	16,00	16,52
DSC (MJ/kg)	9,21	9,71	8,45
Hu et al. (2020)			
Biomassa (b.s.)	Resíduo de Bambu		
Bomba calorimétrica (MJ/kg)	16,79		
DSC (MJ/kg)	11,00		
Mureddu et al. (2017)			
Biomassa (b.s.)	Madeira Pinus	Madeira Eucalipto	
Bomba calorimétrica (MJ/kg)	19,64	17,57	
DSC (MJ/kg) (b.s.)	8,30	14,10	

Fonte: Autoria Própria (2022)

Na Tabela 12 é observado como o calor de combustão encontrado mediante integração da curva de DSC é menor do que o valor do PCS determinado por bomba calorimétrica, como esperado. Como consideração para a realização de futuros trabalhos indica-se utilizar fluxo de oxigênio puro, além de verificar a calibração do equipamento para a realização da análise. Assim, espera-se que o valor encontrado se aproxime mais efetivamente do valor real do PCS, como encontrado por uma bomba calorimétrica.

5.1.6.4 Comparação entre as metodologias

Por fim, a Tabela 13 apresenta a relação entre os valores encontrados a partir dos diferentes métodos aplicados:

Tabela 13 – Comparativo entre os valores encontrados para o poder calorífico pelos diferentes métodos (MJ/kg)

Método	PCS (MJ/kg)
Bomba Calorimétrica	16,08
Correlações Empíricas	17,74 ± 1,6
DSC	14,00 ± 0,03

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.7 Poder calorífico inferior

O valor do PCI do RM calculado a partir da Equação 4 está disposto na Tabela 14. Observa-se que o valor está com conformidade com outras matérias-primas energéticas.

Tabela 14 – Comparativo entre PCS (MJ/kg) e PCI (MJ/kg)

Referência	Biomassa	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Autoria própria (2022)	RM	16,08	15,14
Grotto <i>et al.</i> (2021)	Bagaço de cana-de-açúcar	18,03	16,45
Domenico <i>et al.</i> (2019)	Carvão mineral	15,23	14,27
Mureddu <i>et al.</i> (2017)	Eucalipto	17,57	16,28

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.8 Densidade Bioenergética

A *dbio* do RM encontra-se na Tabela 15 juntamente com um comparativo de

outras biomassas. O resultado do resíduo proveniente da colheita do milho se aproxima do resultado do bagaço de cana-de-açúcar (3,05 GJ/m³) e da madeira pinus (3,33 GJ/m³). Em comparação com o *dbio* encontrado por Silva *et al.* (2019) relativo à palha do milho (5,01 GJ/m³), identifica-se a variação entre os valores que pode ser explicado pela composição distinta entre as amostras (já que o RM é composto por todo o resíduo da colheita, e não apenas a palha) além dos meios de cultivo, plantação e armazenamento da safra.

Um alto valor de *dbio* implica que a biomassa é capaz de gerar uma alta quantidade de energia por volume, diminuindo custos de transporte para uso em processos termoquímicos de conversão.

Tabela 15 – Densidade bioenergética do RM e de outras biomassas da literatura

Referência	Biomassa	<i>dbio</i> (GJ/m ³)
Autoria própria (2022)	RM	3,22
Silva <i>et al.</i> (2019)	Palha do milho	5,01
Silva <i>et al.</i> (2019)	Bagaço da cana-de-açúcar	3,05
Schmitt (2021)	Resíduo de cervejaria	7,78
Lenis <i>et al.</i> (2013)	Pinus	3,33

Fonte: Autoria Própria (2022)

6 CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização do RM demonstram uma boa aplicabilidade para processos termoquímicos de conversão como a combustão. Os resultados da análise elementar e imediata estão em concordância com a faixa de valores de outras biomassas encontradas na literatura. O RM apresentou baixa umidade (5,72%) e um valor adequado de CF (18,53%), além de um alto teor de carbono (44,64%) e baixos teores de enxofre (0%) e nitrogênio (0,63%). Esses parâmetros indicam que esse resíduo pode ter um bom aproveitamento energético para a geração de energia térmica limpa.

A densidade aparente do RM é levemente baixa quando comparado com outras fontes de biomassa, implicando no valor da densidade bioenergética e podendo trazer custos de transporte e armazenamento.

Os resultados de termogravimetria encontrados apresentam três estágios característicos de decomposição de biomassas lignocelulósicas: secagem, pirólise oxidativa e combustão. As curvas de TG/DTG apresentaram uma taxa máxima de decomposição mássica de 9,19%/min na temperatura de 275,54 °C, relativa majoritariamente à liberação da hemicelulose.

O valor do PCS encontrado mediante bomba calorimétrica apresentou-se satisfatório para avaliar o RM como uma biomassa com bom potencial energético (16,08 MJ/kg). A média das correlações empíricas mostraram uma boa aproximação do valor real encontrado pela bomba (17,74 MJ/kg) e o desvio padrão de $\pm 1,6$ entre as quatro correlações escolhidas demonstra que o método não é totalmente preciso.

Pela metodologia de integração da curva do DSC foi observado que não é encontrado, de fato, um valor correspondente ao PCS da amostra ao utilizar ar sintético como atmosfera oxidante, e sim o calor de combustão ou entalpia de reação da biomassa (14,00 MJ/kg). Contudo, o valor encontrado por essa metodologia se aproxima da quantidade de energia que a biomassa libera na prática, ou seja, é um valor mais próximo ao poder calorífico útil do RM. Logo, conclui-se que mais estudos são necessários para utilizar a curva de DSC para calcular o valor do PCS.

REFERÊNCIAS

ABOYADE, A. O. *et al.* Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, n. 1-2, p. 81-89, 2011.

AHMAD, M.; SUBAWI; H. New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass. **Full Length Research Paper**, v. 2, p. 295-301, 2013.

ALVES, J. L. F. *et al.* Demonstrating the suitability of tamarind residues to bioenergy exploitation via combustion through physicochemical properties, performance indexes, and emission characteristics. **BioEnergy Research**, v. 13, n. 4, p. 1308-1320, 2020.

ALVES, J. L. F. *et al.* Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1328-1338, 2020.

ACQUAH, G. E. *et al.* Chemometric modeling of thermogravimetric data for the compositional analysis of forest biomass. **PLoS ONE**, v. 12, 2017.

ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste management**, v. 32, n. 4, p. 625-639, 2012.

ASTM (2019) E873-82: standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels. In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, pp 1-2.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11956: Determinação do poder calorífico superior**. Rio de Janeiro, 1990.

BALAT, M. *et al.* Main routes for thermos-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy conversion and Management**. n. 50, p. 3147 – 3157, 2009.

BRASIL. Ministério de minas e energia. “Balanço Energético Nacional 2004, Ano Base 2003”. Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil, Brasília, 2004.

BRASIL. Ministério de minas e energia. “Balanço Energético Nacional 2021: BEN 2021 completo, ano base 2020”. Empresa de Pesquisa Energética, Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério de minas e energia. “Plano Nacional de Energia 2030: PNE 2030 completo”. Empresa de Pesquisa Energética, Brasília, 2007.

BRITO, J.O, CINTRA, T.C. Madeira para energia no Brasil: realidade, visão estratégica e demandas de ações. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 157-163, 2004.

BORÉL, L. D. M. S. **Estudo De Aplicação Da Pirólise Rápida Em Leito De Jorro Para Valorização De Resíduos Agroindustriais**. 2018. 174 f. Tese: (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

BRAND, M. *et al*. Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico comercializado na Região Serrana Sul de Santa Catarina. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 39, n. 6, p. 1165-1173, 2015.

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. Dissertação de mestrado: (Mestrado em química) - Universidade Estadual Paulista, 2014.

CARDONA, S. *et al*. Torrefaction of eucalyptus-tree residues: A new method for energy and mass balances of the process with the best torrefaction conditions. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 31, p. 17-24, 2019.

CARDOSO, B. M. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. 2012. Dissertação: (Bacharelado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

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

CEN/TS 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.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.

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

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para Energia**. Editora Unicamp. p. 18-19, 2008.

CUNHA, I. F. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. 2020. 51 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: For biomass upgrading facilities. **Green Energy and Technology**. Springer, London n.26, p.30-33, 2010.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.

DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, n. 5, p. 431-434, 1997.

DOMENICO, D. *et al.* Coal gasification in the presence of lithium orthosilicate. Part 1: Reaction kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 529-539, 2019.

DORNELES, R. H. T. *et al.* Caracterização Físico-Química Do Resíduo Florestal Do Eucalipto Para Processamento Termoquímico. **Salão Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da Uergs (SIEPEX)**, v. 1, n. 10, 2021.

FIESP, Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. Safra Mundial de Milho 2021/22 -1º Levantamento do USDA. Informativo maio de 2021. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=273518>> Acesso em: 16 mar. 2022.

FERREIRA, I. T. *et al.* Estimativa do potencial energético de resíduos celulósicos de fabricação de papel através de análise imediata. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Curitiba, v. 3, n. 4, 2014.

FRANCESQUETT, J. Z. *et al.* Determinação do poder calorífico de amostras de gasolina utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 88-95, 2013.

FRANCISCO, R. P. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia**. 2012. Dissertação: (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de São João Del-Rei, 2012.

FREITAS, M. N. **Produção de energia elétrica e carvão ativado a partir de um gaseificador de biomassa**. 2019. 57 f. Dissertação: Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Paraíba, 2019.

FYANS, R. L. Thermal analysis application study. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT, n. 21, 1977.

GALINA, N. R. *et al.* Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 3, p. 741-754, 2019.

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

GROTTO, C. G. L. *et al.* Energy potential of biomass from two types of genetically improved rice husks in Brazil: A theoretical-experimental study. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105816, 2020.

GROTTO, C. G. L. *et al.* Caracterização da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar com vistas energéticas. **ForScience**, Formiga, v. 9, n. 1, 2021.

HU, J. *et al.* Combustions of torrefaction-pretreated bamboo forest residues: Physicochemical properties, evolved gases, and kinetic mechanisms. **Bioresource technology**, v. 304, p. 122960, 2020

IDELBRANDO, A. B. **Pirólise não isotérmica de resíduo da colheita do milho por termogravimetria: caracterização e estudo cinético utilizando modelos isoconversionais integrais**. 2021. 56 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

JACOME, D. L. F. **Avaliação das características físico-químicas das cinzas de bagaço e palha da cana-de-açúcar**. 2018. Tese: (Doutorado em Engenharia Mecânica, na Área de Térmica e Fluidos) - UNICAMP, Campinas, 2018.

JESUS, M. S. D. *et al.* Thermal conversion of biomass: a comparative review of different pyrolysis processes. **Brazilian Journal of Wood Science**. v. 11, n. 1, p.12-22, 2020.

KLASS, D. L. Biomass for Renewable Energy and Fuels. **Biomass Energy Research Association**. v.1, 2004.

KUMAR, A. *et al.* Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and bioenergy**, v. 32, n. 5, p. 460-467, 2008.

KOK, M. V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 739-743, 2013.

LENIS Y.A. *et al.* Fixed bed gasification of wood species with potential as energy crops in Colombia: the effect of the physicochemical properties. **Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff** 35, p.1608-1617, 2013.

LIMOUSY, L. *et al.* Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. **Fuel**, v. 107, p. 323-329, 2013.

LINDBERG, D. *et al.* Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion - Current situation and future developments. **Fuel Processing Technology**, v. 105, p. 129-141, 2013.

MAHAPATRA, D. A review on steam coal analysis-calorific value. **American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics**, p. 143-152, 2016.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; SILVA, O. R. R. F.; MATTOSO, L. H. C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochemica Acta**, v. 506, p. 14-19, 2010.

MONTEIRO, F. Z. R. **Estudo da decomposição térmica da fibra do coco verde na presença de um catalisador nano estruturado**. 78 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

MUREDDU, M. *et al.* Air-and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 212, p. 626-637, 2017.

NAKAEMA, H. **Estratégias de pré tratamento de biomassa lignocelulósica para melhorar a produção de biogás e bioquímicos em biorrefinarias.** 2021. 82 f. Dissertação (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. **Applied Energy**, v. 127, p. 135-140, 2014.

OLIVEIRA, M. R. **Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar.** 2020. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.

OUVERNEY, C. V.; DWECK, J.; CASTELLÓ, M. L. Global journal of advanced engineering technologies and sciences how to obtain reliable lower heating values from dta and dsc analysis data. **Resercherid**, 2020.

OZBAY, N.; PUTUN, A. E.; PUTUN, E. Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake. **Anal Appl Pyrol**, 2001.

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

PIELICHOWSKA, K.; NOWICKA, K. Analysis of nanomaterials and nanocomposites by thermoanalytical methods. **Thermochemica Acta**. v.675, p.140-163, 2019.

PONTE, M. R. *et al.* Blendas de bagaço de cana-de-açúcar, podas de mangueira e cajueiro: caracterização das propriedades e investigação de seus potenciais energéticos. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, 2019.

PROTÁSIO, T. P. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113, 2011.

PROTÁSSIO, T. P. *et al.* Combustão da biomassa e do carvão vegetal da casca do coco babaçu. **Cerne**, v. 23, n. 1, p. 1-10, 2017.

QUEIROZ, A. J. P. *et al.* Analysis of deterioration and calorific value of urban solid residues. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 949-953, 2016.

SAIDUR, R. *et al.* A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2262-2289, 2011.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, UNIFRA, Santa Maria, RS, Brasil. 2005.

SANTOS, M. P. O.; OHARA, M. A. **Estudo cinético da pirólise da biomassa palha de milho verde**. 2016. 60 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia de Alimentos).- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SANTOS, A. S. *et al.* Geração de energia elétrica através da Gaseificação da biomassa. **Congresso Brasileiro de Automática-CBA**. v1, n.1, 2019.

SCHENA, T. *et al.* **Pirólise da fibra da casca de coco**: caracterização do bio-óleo antes e após a aplicação de dois processos de melhoramento. 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Porto Alegre, 2015.

SCHMITT, D. K. **Estudo do potencial bioenergético do resíduo de cervejaria considerando suas propriedades físico-químicas, parâmetros bioenergéticos e comportamentos da combustão**. 2021. 70 f. Dissertação: (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

SHEN, J. *et al.* Biomass pyrolysis and combustion integral and differential reaction heats with temperatures using thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry. **Bioresource technology**, v. 185, p. 89-98, 2015.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.

SILVA, S. P. *et al.* A importância da biomassa na matriz energética brasileira the importance of biomass in the brazilian energy matrix. **Pensar Acadêmico**, Manhuaçu, v. 19, n. 2, p. 557-583, 2021.

SILVA J.E, *et al.* Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes. **J Therm Anal Calorim**, 137:1635-1643, 2019.

SILVA, A. C. R.; ATAÍDE, C. H. Caracterização do sabugo de milho e composição do bio-óleo produzido no processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante. **XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS ENEMP 2019**, Belém, 2019.

SILVA, J.C.G. **Estudos dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. Dissertação (Doutorado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, 2017.

SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490-500, abr. 2017.

SOARES, V. C. *et al.* Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, p. 543-549, 2014.

TAAPI. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009, 7p.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 2007, 6p.

TAPPI. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2006, 7p.

TEIXEIRA, M. *et al.* Caracterização Química de Resíduos de *Eucalyptus sp.* de Floresta de Curta Rotação para a Produção de Bioenergia. **Revista virtual de química**, v. 8, n. 5, 2016.

ULBIG, P.; HOBURG, D. Determination of the calorific value of natural gas by different methods. **Thermochemica acta**, v. 382, n. 1-2, p. 27-35, 2002.

WILLIAMS, A. *et al.* Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 113-137, 2012.

YURDAKUL, S. Determination of co-combustion properties and thermal kinetics of poultry litter/coal blends using thermogravimetry. **Renew Energy**, v. 89, p. 215-223, 2016.