

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIAS
ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDRESSA BRANDALIZE IDELBRANDO

**PIRÓLISE NÃO-ISOTÉRMICA DE RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO POR
TERMOGRAVIMETRIA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO UTILIZANDO
MODELOS ISOCONVERSIONAIS INTEGRAIS**

**FRANCISCO BELTRÃO
2021**

ANDRESSA BRANDALIZE IDELBRANDO

**PIRÓLISE NÃO-ISOTÉRMICA DE RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO POR
TERMOGRAVIMETRIA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO UTILIZANDO
MODELOS ISOCONVERSIONAIS INTEGRAIS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora: Michele Di Domenico.
Coorientadora: Luciane Batistella.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

ANDRESSA BRANDALIZE IDELBRANDO

**PIRÓLISE NÃO-ISOTÉRMICA DE RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO POR
TERMOGRAVIMETRIA: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO UTILIZANDO
MODELOS ISOCONVERSIONAIS INTEGRAIS**

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

Data da aprovação: 21/maio/2021

Michele Di Domenico

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Luciane Batistella

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa).

Tania Maria Cassol

Doutora em Química pela Universidade de São Paulo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

Aos meus pais, Nivete e Claudio, por estarem ao meu lado em todos os momentos, pela compreensão durante todos esses anos de estudos e por sempre me incentivarem e aconselharem na minha vida pessoal e profissional

Agradeço a Professora Dr^a Michele Di Domenico, por ter me orientado nesse trabalho, e ter desempenhado tal função com dedicação e amizade, me auxiliando em todos os passos deste trabalho.

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

Ao Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR Pato Branco pelas análises termogravimétricas e de caracterização realizadas.

Às pessoas com quem convivi ao longo desses anos de curso, que me incentivaram e que certamente tiveram impacto na minha formação acadêmica.

RESUMO

A biomassa pode ser uma ótima alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis pois é conhecida como combustível sustentável e renovável, além de possuir baixa emissão de poluentes, contribuindo para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa. A produção de biocombustíveis pode ser obtida através da pirólise da biomassa, e, para isso, é necessário se conhecer os parâmetros cinéticos fundamentais do processo. Neste trabalho, foi realizado o estudo cinético da pirólise do Resíduo da Colheita do Milho (RCM), em experimentos em analisador termogravimétrico (TGA) para quatro razões de aquecimento (10, 15, 25 e 40°C/min) até a temperatura final de 900°C. O resultado da termogravimetria foi demonstrado através das curvas TG e DTG, onde foi possível verificar as perdas de massa durante o processo de pirólise, bem como as temperaturas de cada pico de perda de massa. A partir dos dados de TG, foi possível calcular a energia de ativação (E_a) para cada conversão (entre 5% e 95% e na faixa de pirólise de 150°C até 600°C) utilizando os métodos isoconversionais integrais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK). Os valores encontrados para a E_a estão entre 124,73–328,46 kJ/mol para o RCM, considerando os três modelos avaliados. Mediante à análise imediata, foi possível verificar que o RCM possui um alto teor de material volátil, de 78,93%, comumente encontrado em biomassas deste tipo. O RCM também possui um PCS e PCI teóricos de 19,39 MJ/kg e 17,40 MJ/kg, respectivamente. Além disso, a amostra de biomassa possui valores de H/C de 1,47 e de O/C de 0,68, sendo considerada energeticamente eficiente.

Palavras-chave: Pirólise. Análise cinética. Biomassa. Energias renováveis. Métodos isoconversionais integrais.

ABSTRACT

The Biomass can be a great alternative to substitution of fossil fuels because it is known as sustainable and renewable fuel, besides having low emission of pollutants, contributing to low emissions of greenhouse gases. The production of biofuels can be obtained through biomass pyrolysis, and for that it is necessary to know the kinetic parameters. In this work, the kinetic study of pyrolysis of corn crop residue was carried out in experiments in thermogravimetric analyzer (TGA) for four heating rates (10, 15, 25 and 40°C/min) until the final temperature of 900°C. The pyrolysis results was demonstrated through TG and DTG curves, where was possible to verify mass losses during the process of pyrolysis, as well as the temperature of each peak of mass loss. From the thermogravimetric data, it was possible to calculate the activation energy (E_a) for each conversion (in the pyrolysis range of 150-600°C) using the integral isoconversional methods of Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Starink (STK). The values found for E_a are between 124.73–328.46 kJ/mol for the RCM, considering the three models evaluated. Upon immediate analysis, it was possible to verify that the RCM has a high content of volatile material, 78.93%. The biomass has a theoretical PCS and PCI of 19.39 MJ / kg and 17.40 MJ / kg, respectively. In addition, the biomass sample has H / C values of 1.47 and O / C of 0.68, being considered energy efficient.

Keywords: Pyrolysis. Kinetic analysis. Biomass. Renewable energy. Integral isoconversional methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rotas tecnológicas de conversão da biomassa.....	18
Figura 2 – Exemplo de TG e DTG para a decomposição do bagaço de cana-de-açúcar.....	21
Figura 3 – Análise de MEV em aproximações de 50X e 500X respectivamente.....	37
Figura 4 – Análise de MEV em aproximação de 1000X respectivamente.....	38
Figura 5 – Perfil de perda de massa em função da temperatura para o RCM.....	40
Figura 6 – Perfil da derivada de perda de massa em função da temperatura para o RCM.....	40
Figura 7 – Curva de TG e DTG da amostra do RCM a uma razão de aquecimento de 25 °C/min.....	41
Figura 8 – Ajuste linear do modelo de FWO para o RCM.....	45
Figura 9 - Ajuste linear do modelo de KAS para o RCM.....	46
Figura 10 - Ajuste linear do modelo de STK para o RCM.....	46
Figura 11 – Gráfico da energia de ativação versus a conversão para os três modelos.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudo de TG encontrados na literatura.....	20
Tabela 2- Cálculos para a análise imediata realizada em forno mufla.....	28
Tabela 3 – Correlações para o cálculo do PC.....	29
Tabela 4 – Correlações para o cálculo das frações da biomassa.....	30
Tabela 5 – Resultados análise de densidade aparente do RCM.....	32
Tabela 6 – Análise imediata da amostra da biomassa.....	32
Tabela 7 - Resultados de análise imediata encontrados na literatura em porcentagem (%).....	33
Tabela 8 – Análise elementar do RCM.....	34
Tabela 9 - Resultados reportados da literatura.....	35
Tabela 10 – Resultados do PCS e PCI calculados a partir de correlações teóricas..	35
Tabela 11 – Resultados reportados da literatura.....	36
Tabela 12 – Resultados da análise química para o RCM.....	38
Tabela 13 – Resultados da Análise química para outras biomassas da literatura.....	39
Tabela 14 – Picos de perda de massa durante a pirólise para as várias razões de aquecimento (5, 10, 15, 25 e 40 °C/min).....	43
Tabela 15 – Valores de Ea obtidos através dos modelos FWO, KAS e STK.....	47
Tabela 16 - Dados reportados da literatura.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

RCM	Resíduo da Colheita do Milho
OIE	Oferta Interna de Energia
O ₂	Oxigênio
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
TGA	Análise Termogravimétrica
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
STK	Starink
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
MEV	microscopia eletrônica de varredura
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
H ₂ O	Água
SO ₂	Dióxido de Enxofre
NH ₃	Amônia
CO	Monóxido de Carbono
H ₂	Hidrogênio
CH ₄	Metano
m ₀	Massa Inicial
Ar	Argônio
He	Hélio
N ₂	Nitrogênio
φ	Razão de Aquecimento
E _a	Energia de Ativação
d _{ap}	Densidade Aparente
b.s.	Base Seca
R ²	Coeficiente de Correlação
α	Conversão
T _i	Temperatura Inicial

T _{max}	Temperatura Máxima
T _f	Temperatura Final
MgO	Óxido de Magnésio
CaO	Óxido de Cálcio
S	Enxofre
O	Oxigênio
N	Nitrogênio
H	Hidrogênio
C	Carbono
CZ	Cinzas
CF	Carbono Fixo
MV	Material Volátil
U	Umidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 BIOMASSA.....	15
3.1.1 Definição de Biomassa.....	15
3.1.2 Biomassa como Fonte Energética.....	16
3.2 ROTAS PARA CONVERSÃO DA BIOMASSA.....	17
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	19
3.3.2 Efeito das variáveis de operação na pirólise da biomassa	21
3.4 CINÉTICA.....	22
3.4.1. Modelos Cinéticos	22
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	27
4.1 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	27
4.2.2 Análise Imediata	28
4.2.3 Análise elementar.....	28
4.2.4 Poder Calorífico.....	29
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.2.6 Análise Química	30
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	30
4.4 ANÁLISE CINÉTICA	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1. CARACTERIZAÇÃO	32
5.1.1 Densidade Aparente.....	32
5.1.2 Análise Imediata.....	32
5.1.3 Análise Elementar	34
5.1.4 Poder Calorífico.....	35
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
5.1.6. Análise Química	38
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	39
5.3 ANÁLISE CINÉTICA	43
6 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é o combustível mais utilizado desde o século XVIII, pois era visto como uma fonte inesgotável de energia, sendo mais fácil de armazenar e de transportar. Porém, desde o século XX, com o aumento da demanda energética e a preocupação com as mudanças climáticas, a procura por novas fontes de energia vem crescendo cada vez mais, isso porque os combustíveis fósseis emitem muito CO₂ contribuindo para o aumento do efeito estufa e do aquecimento global. Segundo a Resenha Energética Brasileira de 2017 para 2018, o Brasil cresceu em 2,3% as fontes renováveis em sua matriz energética, totalizando 45,3% da Oferta Interna de Energia (OIE). Este crescimento foi sustentado pela geração eólica e produção de biodiesel, e, em menor quantidade, a geração hidráulica. Sendo assim, o Brasil teve seu menor nível de emissão de CO₂ desde 2014, devido ao aumento da participação das fontes renováveis na OIE (BRAZ, 2014; CARDOSO, 2012).

A biomassa pode ser uma ótima alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis pois é caracterizada como um hidrocarboneto, com o acréscimo do oxigênio em sua composição. Ela é conhecida como combustível sustentável e renovável, isso porque absorve CO₂ da atmosfera e converte em materiais orgânicos, como O₂ e glicose. Além disso, possui baixa emissão de poluentes como o SO_x, contribuindo para a diminuição da emissão de gases que geram o efeito estufa (BRAZ, 2014; MARCHESE, 2019). Outros fatores que dão preferência para a biomassa são a sua alta disponibilidade e o baixo custo.

Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a estimativa da produção de resíduos agrícolas no Brasil para 2009 foi de aproximadamente 300 milhões de toneladas. Já na safra de 2019/2020 estimou-se a produção de 235,29 mil toneladas de palhada, originada da colheita do milho. Com um fator de conversão de 40%, é possível prever que um total de 94,12 mil toneladas de resíduos foram gerados no mesmo ano, com possibilidade de aproveitamento para a geração de energia. Diante disso, a utilização de resíduos agrícolas na geração de energia é adequada devido ao seu alto volume e também disponibilidade com grande potencial de uso.

O uso da palhada do milho neste trabalho, ou seja, na conversão térmica por meio da pirólise, se justifica, pois, ela é pouco aproveitada para a alimentação animal. Isso ocorre, pois é um alimento de baixo poder nutritivo, visto que é composto apenas

de celulose e seus derivados, e para a nutrição animal é preciso fazer uma suplementação melhor com uma maior quantidade de proteína (BARBOSA, 2004).

Com objetivo de dar um destino mais nobre aos resíduos sólidos, processos termoquímicos de conversão, tais como pirólise, gaseificação e combustão são utilizados. Estes processos são muito versáteis e geram diferentes produtos sólidos, líquidos e gasosos (de valor agregado), com possibilidade de utilização na geração de energia. A pirólise ainda está em fase inicial de desenvolvimento, ocorrendo a falta de dados cinéticos para o correto projeto, dimensionamento e escalonamento do processo para nível industrial. Somado a isso, tem-se a falta de dados de caracterização das diferentes biomassas residuais de forma a avaliar seu potencial de uso nos processos supracitados. Estes fatores geram ineficiência no aproveitamento correto de cada resíduo, necessitando de estudos para o seu desenvolvimento e aprimoramento. A pirólise ocorre em temperaturas mais baixas quando comparada a combustão e a gaseificação, sendo uma das vantagens encontradas na escolha de tal processo para a realização deste trabalho. Outro ponto importante é a ausência de agentes oxidantes, e produção de produtos de elevado valor agregado (SILVA, 2017).

Para a escolha correta do processo de conversão de uma biomassa, é necessário o conhecimento de sua composição e propriedades físico-químicas. Contudo, se o objetivo for a otimização e o desenvolvimento de projetos de processos termoquímicos, além das características iniciais citadas, é importante conhecer a respeito do comportamento cinético das reações químicas, como a estimativa dos parâmetros cinéticos, o que aumenta a eficiência e o controle do processo (SILVA, 2017). A TGA/DTG (Análise Termogravimétrica e sua Derivada), permite avaliar a cinética de devolatilização da biomassa, através de suas curvas de perda de massa em função da temperatura e/ou tempo. A partir desta análise pode-se extrair os parâmetros cinéticos experimentais, formular mecanismos e determinar a reatividade da biomassa (PACIONI, 2013).

Diante dos aspectos apresentados, este trabalho tem por finalidade o estudo da cinética da pirólise não-isotérmica do resíduo agrícola da colheita do milho, por meio da análise termogravimétrica. A energia de ativação da pirólise será encontrada por meio dos modelos isoconversionais integrais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Starink (STK). Ainda, as propriedades físico-químicas e

estruturais da biomassa serão encontradas visando sua aplicação em processos térmicos de conversão para geração de energia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o potencial de aproveitamento do resíduo da colheita do milho da safra 2019/2020 no processo de pirólise não-isotérmica por meio do estudo de suas propriedades e da cinética do processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

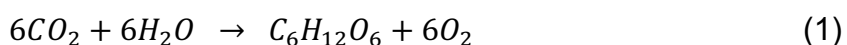
- Determinar as propriedades físico-químicas da biomassa por meio das análises de composição imediata experimental (umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas), elementar teórica (C-H-N-S-O), química teórica (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) e densidade aparente;
- Determinar o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) da biomassa por meio de correlações teóricas;
- Avaliar a estrutura morfológica da biomassa pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Realizar a pirólise não-isotérmica em atmosfera inerte e diferentes razões de aquecimento usando análise termogravimétrica (TGA);
- Avaliar o comportamento da biomassa durante a pirólise por meio das curvas termogravimétricas (TG/DTG);
- Determinar o parâmetro cinético de energia de ativação para o processo de pirólise do resíduo da colheita do milho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMASSA

3.1.1 Definição de Biomassa

O termo biomassa significa toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal que pode ser utilizada para a produção de combustível (BRAZ, 2014; FERREIRA, 2014). É através da fotossíntese que a energia contida na biomassa vegetal é formada, na qual a planta absorve CO₂ da atmosfera e converte em compostos orgânicos de acordo com a Equação 1. É por esse motivo que a biomassa quando utilizada para fins energéticos, é caracterizada como combustível renovável e sustentável. Segundo Pacioni (2013) e Lopes (2016), a biomassa é caracterizada por ser um hidrocarboneto, tal como o petróleo, no entanto possui elevado teor de oxigênio na sua composição.



Pode-se dividir as frações da biomassa em dois grupos: os compostos de baixo peso molecular (extrativos e cinzas) e os de alto peso molecular (celulose, hemicelulose e lignina) (LOPES, 2016). Os extrativos correspondem de 3 a 10% da biomassa seca e podem ser removidos com o uso de solventes. São exemplos de extrativos: gorduras, ácidos graxos, ceras, resinas, proteínas, e outros compostos orgânicos. As cinzas, que é o material inorgânico, são encontradas em baixas concentrações na biomassa (geralmente < 0,5%). A celulose (C₅H₈O₄) é o componente mais importante presente na parede celular, corresponde 40 a 60% da biomassa seca e se decompõe entre 240°C e 350°C. A hemicelulose (C₆H₁₀O₅) e a lignina (C₉H₁₀(OCH₃)_{0,9-1,7}) juntas formam uma matriz, que unidas a celulose possuem a função de proteger a planta da degradação microbiana (SILVA, 2017; LOPES, 2016, PACIONI, 2013).

3.1.2 Biomassa como Fonte Energética

Com o desenvolvimento industrial iniciado nos séculos XVIII e XIX, o petróleo se tornou o combustível mais utilizado, devido a sua facilidade de transporte e armazenamento, bem como por ser considerado uma fonte inesgotável de energia. A dependência de uma única fonte de energia ficou evidenciada após a Segunda Guerra Mundial, em 1945, quando países árabes, principais fornecedores do petróleo, impediram o fornecimento aos EUA. Desde então, já existiram cinco crises referentes à produção e ao consumo de petróleo (1956, 1973, 1979, 1991 e 2008) (CARDOSO, 2012). Com o passar do tempo, a demanda energética cresceu, junto com os problemas da extração descontrolada de petróleo. Com isso, despertou-se a consciência global, e, a partir do século XX, questões como a preservação do meio ambiente e o aquecimento global passaram a ser assuntos principais em discussões relacionadas à geração de energia (BRAZ, 2014; CARDOSO, 2012).

Devido ao exposto, fontes alternativas de energia surgiram para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Compostos lignocelulósicos como a biomassa, principalmente resíduos agrícolas, resíduos florestais e resíduos industriais, vêm ganhando destaque na matriz energética (HORST, 2013). Segundo a Resenha Energética Brasileira de 2018, o Brasil possui uma matriz energética predominantemente renovável, correspondendo a 45,3% da Oferta Interna de Energia (OIE), ao mesmo tempo em que os países da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), a maioria deles desenvolvidos, possuem apenas 10,6% de participação de fontes renováveis.

Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, a estimativa da produção de resíduos agrícolas para 2009 foi de 290.838.411 toneladas, representando um potencial energético de 201.471 GWh/ano.¹ Na safra de 2019/2020 foram produzidas no Brasil 102,3 mil toneladas de milho com área plantada de 18,5 mil de hectares (CONAB, 2020). Segundo Cardoso (2012), para cada tonelada de milho produzida são geradas aproximadamente 2,3 toneladas de palhada de milho (resíduo da colheita). A partir desta relação, estima-se a produção de 235,29 mil de toneladas de

¹ Esses dados foram do último PNRS (2009), porém como o Brasil é um dos maiores produtores mundiais agrícolas, esse número desde 2009 cresceu exponencialmente.

palhada. Com um fator de conversão de 40%, tem-se 94,12 mil de toneladas de resíduos com possibilidade de aproveitamento para a geração de energia.

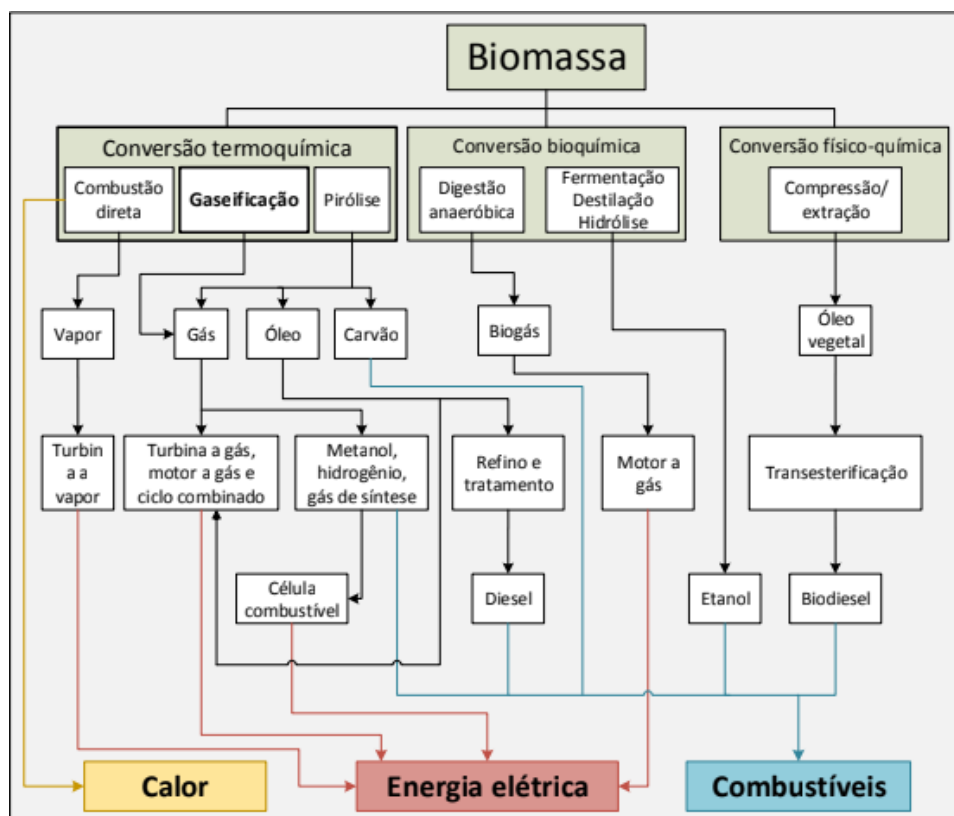
Conforme descrito, a produção rural gera grandes quantidades de resíduos com potencial de uso. A utilização de resíduos agrícolas para a geração de energia é proveitosa devido ao seu alto volume e disponibilidade. Além disso, a aplicação de processos termoquímicos de conversão da biomassa, tal como a pirólise, gera produtos de alto valor agregado.

O milho é uma gramínea anual originária da América Central (CARDOSO, 2012). O processo de colheita é feito em sua totalidade pela utilização de máquinas que beneficiam o grão e descartam os resíduos (sabugo, palha, caule e folhas). Já na colheita destinada às indústrias de processamento do milho verde, é beneficiada toda a espiga do milho. A retirada da palha e do sabugo é feita na própria indústria, gerando elevadas quantidades de resíduos sem um destino apropriado. Para isso, o estudo da utilização da palhada de milho na geração elétrica torna-se viável. O poder calorífico da palhada de milho é de aproximadamente 17,68 MJ/kg (CARDOSO, 2012).

3.2 ROTAS PARA CONVERSÃO DA BIOMASSA

A fim de tornar os resíduos industriais e agrícolas mais nobres, são estudadas três principais rotas de conversão da biomassa: físico-química ou mecânica, bioquímica e termoquímica, sendo as duas últimas as mais utilizadas. (CARDOSO, 2012; LOPES, 2016). A Figura 1 mostra as rotas tecnológicas que realizam o processo de conversão de biomassa.

Figura 1 - Rotas tecnológicas de conversão da biomassa



Fonte: Plano Nacional de Energia 2030, (MME, 2013)

Entre as **tecnologias termoquímicas** mais amplamente utilizadas estão a combustão, a gaseificação e a pirólise, além da torrefação/carbonização e da liquefação. O processo no qual ocorrem reações químicas exotérmicas entre carbono e oxigênio e que liberam energia, é chamado de **combustão**. Neste processo, espera-se que ocorra a combustão completa, ou seja, todos os elementos sejam completamente oxidados; o carbono se transforma em CO_2 , o hidrogênio em H_2O e o enxofre em SO_2 . O processo pode ser resumido em três etapas: evaporação da água, remoção e queima de materiais voláteis e, queima de carvão/carbono fixo. É o método de conversão de biomassa em energia mais antigo e o mais utilizado para produção de energia em caldeiras e turbinas, sendo atualmente responsável por 97% da bioenergia no mundo (CARDOSO, 2012; TAVARES, 2016; BRAZ, 2014).

A **gaseificação** converte a biomassa através de oxidação parcial de combustíveis sólidos ou líquidos, em temperaturas em torno de 800°C a 1000°C . Em um gaseificador, ocorre a produção do gás de síntese e de outros produtos em menores quantidades, as cinzas e os compostos condensados (PACIONI, 2013). O

gás de síntese formado de metano (CH_4), gás carbônico (CO_2) e hidrogênio (H_2), é o produto principal, utilizado como matéria-prima na geração de calor, eletricidade e produção de combustível, substituto do gás natural (BRAZ, 2014; LOPES, 2016; TAVARES, 2016).

A **pirólise** é o processo no qual macromoléculas da biomassa como a hemicelulose, a celulose e a lignina são quebradas termicamente para a formação de uma fase sólida (*char* ou carvão vegetal), uma fase líquida (bio-óleo) e uma fase gasosa, composta de H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , NH_3 e alcatrão (vapores de hidrocarbonetos condensáveis) e hidrocarbonetos leves não condensáveis. Os rendimentos bem como a formação dos produtos são influenciados pela temperatura, razão de aquecimento, tamanho da partícula da biomassa e presença de um catalisador. A pirólise ocorre em meio inerte e em temperaturas até aproximadamente 500°C . Além de ser considerada um processo independente, a pirólise é a primeira fase dentro dos processos de combustão e gaseificação (LOPES, 2016; SILVA, 2017; HORST, 2013).

Os primeiros registros de uso do processo pirolítico datam a década de 70 na Europa. Mas só nos últimos 30 anos a pirólise rápida ganhou força devido ao seu alto rendimento em produto de 75% (m/m), temperaturas moderadas e tempos curtos de reação (FERREIRA, 2014). Ainda, apesar de ser uma técnica de complexidade alta, a pirólise vem ganhando força devido a importância de sua aplicação nobre dada a resíduos industriais e agrícolas e, também, como fonte de energia.

3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A forma mais comum de quantificar o comportamento cinético da pirólise é avaliar a perda de massa em função da temperatura e do tempo, através da Análise Termogravimétrica (TGA), onde a mudança de peso da amostra é controlada em condições isotérmicas ou não-isotérmicas. A pirólise se dá por um conjunto complexo de reações competitivas e simultâneas, impossibilitando o conhecimento do seu mecanismo exato. A termogravimetria derivada (DTG) fornece as taxas de decomposição da amostra dos diferentes picos de perda de massa, apresentando claramente as variações encontradas na termogravimetria (TG) (MARCHESE, 2019; LOPES, 2016; TAVARES, 2016; LOPEZ-VELAZQUEZ et al., 2013)

Muitos estudos utilizam a TG/DTG como base para a análise da decomposição térmica da biomassa, em diferentes programações e atmosferas. Na Tabela 1 são apresentados alguns estudos feitos recentemente avaliando as razões de aquecimento, a faixa de temperatura do processo, a massa de amostra utilizada, o tipo e a vazão do gás utilizado no processo.

Tabela 1 – Estudos de termogravimetria encontrados na literatura

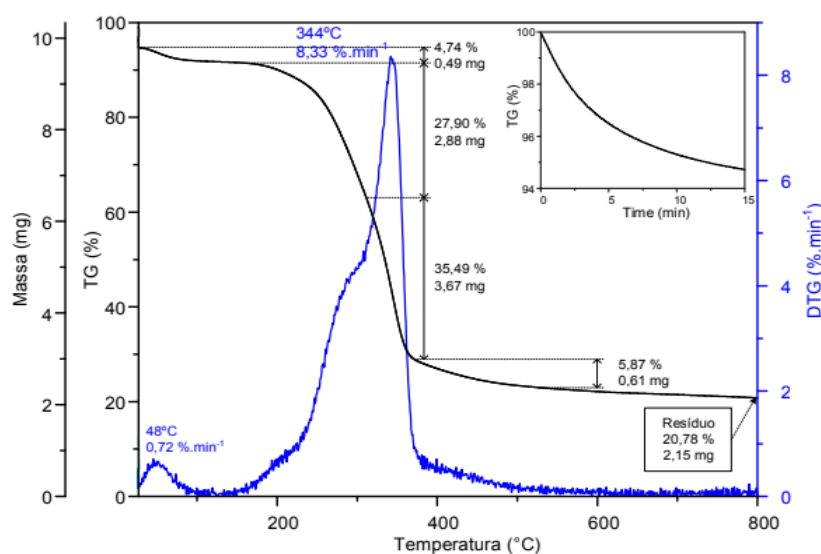
Biomassa	m _o (mg)	Razão de aq. (°C/min)	Fluxo de N ₂ (mL/min)	T de Pirólise (°C)	Modelo Cinético	Referência
Bagaço de malte e resíduo de erva-mate	10	10, 15, 25, 40	50	900	FWO, KAS e Friedman	Marchese (2019)
Bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana	-	5, 10, 15 e 20	30	950	Integral da Equação de Arrhenius	Zanatta (2012)
Resíduos de abacaxi, laranja e casca de manga e subprodutos agroindustriais, casca de arroz e madeira de pinho	10	5, 10, 20	150	700	KAS, FWO, Starink, Vyazovkin e Friedman	Natalia Arenasa et al. (2019)
lodo de esgoto, palha de trigo	-	40, 45, 50	100	627	DAEM de 4ª ordem	Wu et al. (2019)
Bagaço de cana-de-açúcar	100	2, 5, 10, 20 e 30	100	800	Friedman, FWO e KAS	Silva (2017)
Resíduo de coco e bagaço de malte		5, 10, 20, 30, 40 e 50	50	900	Métodos isoconversionais e modelo de reações paralelas independentes (RPI)	Borél (2018)

Fonte: Autoria Própria (2020)

A fim de exemplificar a TG/DTG em meio inerte (pirólise), a Figura 3 mostra os resultados obtidos por Silva (2017), para a decomposição do resíduo do bagaço de cana-de-açúcar utilizando atmosfera de nitrogênio puro. As análises foram realizadas

em condições não-isotérmicas, utilizando as razões de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e 30 °C/min, variando a temperatura a partir da temperatura ambiente até 800 °C. Pode-se observar na Figura 2 que correm três etapas bem definidas de perda de massa na pirólise da biomassa: (1) perda da umidade, (2) eliminação de materiais voláteis e (3) formação do *biochar* (material carbonoso e cinzas) (LOPES, 2016).

Figura 2 – Exemplo de TG e DTG para a decomposição do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Silva (2017)

3.3.2 Efeito das variáveis de operação na pirólise da biomassa

Existem dois tipos de pirólise, a pirólise lenta e a pirólise rápida. A pirólise lenta se dá em condições de baixas temperaturas e longos tempos de residência, beneficiando a formação do *char*. Em altas temperaturas e longos tempos de residência, a fase gasosa é favorecida. A pirólise rápida, favorece a fase líquida (bio-óleo) e ocorre em temperaturas moderadas e baixo tempo de residência (FERREIRA, 2014; BRAZ, 2014).

Como já citado, o comportamento da biomassa durante o processo de pirólise bem como os rendimentos do processo, são influenciados pela atmosfera onde ocorrerá a pirólise, a faixa de temperatura, a razão de aquecimento, o tamanho da partícula da biomassa e pela sua composição e estrutura (LOPES, 2016).

A atmosfera onde a amostra é exposta impacta significativamente na decomposição da biomassa. O processo de pirólise ocorre em atmosfera inerte, ou

seja, na presença de N₂, He ou Argônio. Quanto menor a taxa de aquecimento, mais lento realiza-se o processo de pirólise e mais eficaz é a transferência de calor; portanto, há maior liberação de voláteis e menor formação de *biochar*. A maioria dos estudos de cinética não-isotérmica utilizam no mínimo três razões de aquecimento constantes (Tabela 1). A faixa de temperatura em que a pirólise trabalha influencia diretamente o processo, em que temperaturas mais elevadas aumentam a quebra de ligações, favorecendo a produção de pequenas moléculas tal como a fração gasosa (PARADELA, 2012). O tamanho da partícula também deve ser analisado, pois partículas menores aquecem mais rápido e uniformemente, favorecendo também a formação de voláteis e a redução da quantidade de resíduos (LOPES, 2016).

3.4 CINÉTICA

O estudo da cinética em biomassas tem como principal objetivo a obtenção de informações sobre o mecanismo das reações químicas, além do cálculo dos parâmetros cinéticos como a energia de ativação e o fator pré-exponencial, e a determinação do modelo de reação. O objetivo final é encontrar uma equação (lei de velocidade) capaz de calcular as reações em diferentes condições de processo. O conhecimento dos parâmetros cinéticos em um processo térmico é muito importante pois são utilizados para o projeto de reatores. A Energia de Ativação (E_a) é o principal parâmetro cinético estudado, isso porque define a energia necessária para a transformação de reagentes em produtos, e contribui para melhorias na otimização dos processos de conversão térmica. O fator pré-exponencial representa a probabilidade que as moléculas têm de se chocarem e formarem produtos de maneira eficaz (BRAZ, 2014; SILVA, 2017).

3.4.1. Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos fornecem os parâmetros cinéticos do processo, bem como o modelo de reação. Na TG não-isotérmica, os dados de perda de massa são dados em função da temperatura. Para uma reação heterogênea gás-sólido, o grau de conversão (α) pode ser dado pela Equação 2, na qual α varia entre 0 e 1:

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

onde m_0 , m_∞ e m_t são, respectivamente, as massas inicial, final e instantânea da biomassa sólida. Já a razão de conversão $d\alpha/dt$ em uma reação em estado sólido é dada pela Equação 3:

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

onde $f(\alpha)$ é uma função que descreve a dependência do modelo de reação e $k(T)$ é a constante da velocidade de reação. Esta constante depende da temperatura de acordo com o modelo de Arrhenius, dado pela Equação 4. E, substituindo a Equação 4 na Equação 3, tem-se a Equação 5:

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

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

onde E_a (kJ/mol) é a energia de ativação, A (min^{-1}) é o fator pré-exponencial ou fator de frequência e R (8,314 J/(mol K)) é a constante universal dos gases.

A partir da Equação 5, podem-se utilizar diversos modelos matemáticos (métodos de cálculo) para determinar os parâmetros cinéticos no processo de pirólise. Para esse trabalho, foram utilizados três modelos isoconversionais integrais, também conhecidos por “*free-models*”: Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA, T.; SUNOSE, 1971 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018) e Starink (STARINK, M., 2003).

Uma vez que a temperatura da amostra pode ser controlada pela razão de aquecimento constante ($\phi = dT/dt$), o grau de conversão da reação para esses modelos pode ser analisado como uma função da temperatura. Nesse caso, existe uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento em relação à razão de aquecimento (ϕ) utilizada no experimento. Assim, a equação geral que descreve a razão da reação em um experimento não-isotérmico é expressa pela Equação 6:

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

Escrevendo a Equação 6 na sua forma integral, tem-se a Equação 7:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Sendo $x = -\frac{E_a}{RT}$, a integral tem a solução representada pela Equação 8:

$$\int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \left(\frac{E_a}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (8)$$

Relacionando a Equação 8 com a Equação 7, tem-se a Equação 9:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\phi R} p(x) \quad (9)$$

E, aplicando logaritmo para a linearização da Equação 8, tem-se a Equação 10:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad (10)$$

Na Equação 10, o termo $\log \frac{AE_a}{\phi R}$ é independente da temperatura. Uma vez que a integral de Arrhenius não possui solução analítica, algumas aproximações numéricas podem ser utilizadas.

3.4.1.1 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Flynn-Wall-Ozawa é o modelo isoconversional do tipo integral mais utilizado. Nesse método de cálculo, é utilizada a aproximação numérica para a integral de Arrhenius como a proposta por Doyle (DOYLE, 1962), na Equação 11:

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (11)$$

Sendo na Equação 11, $x = -\frac{E_a}{RT}$ com intervalo de $\log p(x)$ entre $20 < x < 60$. Combinando a Equação 11 com a Equação 10, obtém-se a Equação 12, a qual é a equação utilizada para o modelo de FWO:

$$\log \phi = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (12)$$

Para o modelo FWO, não é necessário o conhecimento do mecanismo de reação ($g(\alpha)$) para o cálculo da energia de ativação. O termo da Equação 12, $\log \phi = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315$, é considerado uma constante, que contém informações sobre $g(\alpha)$ e pode ser determinado pelo coeficiente linear da relação $\log \phi = vs - \frac{1}{T}$. Aplicando a mesma relação, pode-se encontrar a energia de ativação para cada biomassa em cada razão de aquecimento, por meio do coeficiente angular da reta encontrada (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965).

3.4.1.2 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O modelo de Kissinger-Akahira-Sunose utiliza o método de aproximação de Murray e White (MURRAY, J. WHITE, 1955 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018), os quais propuseram a solução numérica do cálculo da integral, conforme descrito na Equação 13, sendo $x = -\frac{E_a}{RT}$:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (13)$$

A linearização da Equação 13 resulta na Equação 14, dada por:

$$\ln g(\alpha) - \ln p(x) = \ln \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \ln \phi \quad (14)$$

Ainda, substituindo a Equação 13 na Equação 14, obtém-se a Equação 15:

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

Por fim, rearranjando a Equação 15, obtém-se a Equação 16, sendo essa a relação final do modelo KAS:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Na Equação 16, o termo $\ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right)$ é considerado uma constante que contém informações sobre $g(\alpha)$. Para encontrar a energia de ativação pode-se relacionar $\ln \left(\frac{\phi}{T^2} \right) - vs - \frac{1}{T}$ e, a partir do coeficiente angular dessa relação, obter o valor de E_a .

3.4.1.3 Starink (STK)

Outro método isoconversional integral bastante utilizado no ajuste dos dados cinéticos da pirólise é o modelo de Starink. Este modelo é originado da aproximação de Starink, de acordo com a Equação 17:

$$p(x) \cong \frac{e^{-1,0008x-0,312}}{x^{1,92}} \quad (17)$$

Rearranjando a Equação 17, obtém-se a Equação 18, sendo essa a relação final do modelo STK:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T^{1,92}} \right) = -1,0008 \left(\frac{E_a}{RT} \right) + \text{constante} \quad (18)$$

Caso a conversão (α) seja um valor fixo, na Equação 18, pode-se calcular a E_a a partir da inclinação $\frac{-1,0008E_a}{R}$ da reta, obtida através do gráfico de $\ln \left(\frac{\phi}{T^{1,92}} \right)$ no eixo y e $\left(\frac{1}{T} \right)$ no eixo x.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA

Para esse trabalho foi utilizado um resíduo agrícola proveniente da colheita de milho (ou resíduo da colheita do milho, RCM) safra 2019/2020, de uma propriedade rural situada na cidade de Erechim-RS (-27.633402, -52.343638). Após ser coletada, a biomassa foi submetida a uma pré-secagem na temperatura de 105°C durante 24h em estufa de circulação (SOLAB, SL 100/480, Brasil). O objetivo dessa etapa foi manter a integridade do resíduo recebido, evitando assim a ação de microrganismos. Posteriormente, o resíduo foi moído e peneirado em peneiras padronizadas da série *Tyler* para um diâmetro de partícula inferior à 250 µm, e armazenado em frascos fechados, no escuro e na ausência de ar.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

4.2.1 Densidade Aparente

A determinação da densidade aparente (d_{ap}), em base seca (b.s.), consiste na medida do volume de uma determinada massa de amostra de biomassa e pesagem dela. Esta análise foi realizada cinco vezes em uma proveta graduada, segundo a norma ASTM E873-82 (ASTM, 2013), no laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR Câmpus Francisco Beltrão.

Inicialmente, a proveta de 5 mL foi pesada vazia em balança analítica, e a sua massa foi anotada. Em seguida, adicionou-se a biomassa na proveta até que se atingisse a marca de 1,0 mL de volume. Após, a massa da proveta contendo biomassa foi pesada e anotada novamente. A partir da Equação 19, calculou-se a densidade aparente da amostra estudada.

$$d_{ap} = \frac{\text{massa de biomassa (g)}}{\text{volume de biomassa (cm}^3\text{)}} \quad (19)$$

4.2.2 Análise Imediata

A análise imediata tem por objetivo a determinação dos teores de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (CZ). Esta análise foi realizada em forno mufla (Zezimaq, Brasil) no laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR, Câmpus Francisco Beltrão, seguindo as normas CEN/TS 14778-1, CEN/TS 14780, CEN/TS 14774, CEN/TS 15148 e CEN/TS 14775 (CENT/TS, 2005). Os cálculos dos parâmetros foram efetuados de acordo com as Equações mostradas na Tabela 2.

Tabela 2– Cálculos para a análise imediata da biomassa RCM realizada em forno mufla

Análise	Equação
U (%)	$U = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100$
MV (% b.s)	$MV = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100$
CF (% b.s)	$CF = (100 - MV - CZ)$
CZ (% b.s)	$CZ = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \times 100$

Fonte: Autoria Própria (2020)

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

4.2.3 Análise elementar

A análise elementar consiste na determinação das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S). Neste trabalho, os valores de C, H e O foram calculados teoricamente a partir da análise imediata, utilizando as equações descritas por Parikh *et al.* (2007) (Equações 20-22) e Shen *et al.* (2010) (Equações 23-25). Os teores de S e N foram calculados por diferença entre os demais elementos, utilizando a Equação 26.

$$C = 0,637CF + 0,455MV \quad (20)$$

$$H = 0,052CF + 0,062MV \quad (21)$$

$$O = 0,304CF + 0,476MV \quad (22)$$

$$C = 0,635CF + 0,460MV - 0,095CZ \quad (23)$$

$$H = 0,059CF + 0,060MV + 0,010CZ \quad (24)$$

$$O = 0,340CF + 0,469MV + 0,023CZ \quad (25)$$

$$N + S = 100 - C - H - O - CZ \quad (26)$$

4.2.4 Poder Calorífico

O poder calorífico sugere o conteúdo energético da biomassa, e é medido em termos de energia por unidade de massa ou volume. O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) foram calculados de forma teórica, utilizando as correlações dadas na Tabela 3, através dos resultados experimentais da análise imediata e do resultado teórico da análise elementar.

Tabela 3 – Correlações para o cálculo do poder calorífico da biomassa RCM

Referências	Equação
Demirbas et.al. (1997)	$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,1905(MV) + 0,2521(CF)$
Parikh et.al. (2005)	$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3536(CF) + 0,1559(MV) - 0,0078(CZ)$
Cordero et.al. (2001)	$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3543(CF) + 0,1708(MV)$
Nuchhen e Salan (2012)	$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 20,7623 - 0,4400 \left(\frac{MV}{CF} \right) + 0,0071 \left(\frac{MV}{CF} \right)^2 - 5,2902 \left(\frac{CZ}{MV} \right) + 4,4921 \left(\frac{CZ}{MV} \right)^2 + 0,0143 \left(\frac{CF}{CZ} \right)$
Mendeleev (1949)	$PCI \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 4,187 \cdot 10^3 [81C + 300H - 26(O - S) - 6(U + 9H)]$

Fonte: Autoria própria (2020)

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV permite visualizar a morfologia da biomassa, o tamanho dos poros e o tamanho das partículas. Neste trabalho, esta análise foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura *TM3000*, Hitachi, no Laboratório Multiusuário Central de Análises, na UTFPR Câmpus Pato Branco. Para essa análise, utiliza-se geralmente um pequeno suporte para a amostra, composto de alumínio, contendo uma fita de carbono dupla face colada em cima do suporte. A amostra, por sua vez, é

pulverizada em cima da fita para facilitar a detecção na análise de MEV, com aproximações de 50X, 500X e 1000X.

4.2.6 Análise Química

A análise química é usada para estimar as frações de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos da biomassa. Neste trabalho, as frações de massa de celulose e lignina foram estimadas pelas correlações de Sheng e Azevedo (2002) dadas na Tabela 4. Já as frações de hemicelulose e extrativos foram calculadas por diferença. Para os cálculos, foram utilizadas as razões atômicas O/C e H/C encontradas a partir da análise elementar e o teor de matéria volátil em base seca (% , b.s.).

Tabela 4 – Correlações para o cálculo das frações químicas da biomassa RCM

Referência	Equações
Sheng e Azevedo (2002)	$Celulose = -1019,07 + 293,810(O/C) - 187,639(O/C)^2 + 65,1426(H/C) - 19,3025(H/C)^2 + 21,7448(MV) - 0,132123(MV)^2$
	$Lignina = 612,099 + 195,366(O/C) - 156,535(O/C)^2 + 511,357(H/C) - 177,025(H/C)^2 - 24,3234(MV) + 0,145306(MV)^2$
	$Hemicelulose = MV - Celulose - Lignina$
	$Extrativos = 100\% - Celulose - Lignina - Hemicelulose$

Fonte: Autoria própria (2020)

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A degradação térmica da biomassa, ou seja, o processo de pirólise não-isotérmica, foi estudada em experimentos no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 da marca TA Instruments, no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR, Câmpus Pato Branco. Os experimentos foram feitos com razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40°C/min, utilizando nitrogênio como gás de arraste, em um fluxo de 100 mL/min. A massa inicial de biomassa utilizada foi de 5±0,5 mg, previamente seca. A temperatura final de pirólise foi de até 900 °C para garantir a completude do processo. Inicialmente, foi realizada uma etapa de purga em atmosfera inerte para a limpeza do forno e os experimentos foram realizados à pressão atmosférica. Todos os testes foram feitos em duplicata.

4.4 ANÁLISE CINÉTICA

Após os ensaios de pirólise em condições controladas, os dados experimentais obtidos de massa, tempo e temperatura, foram utilizados para gerar gráficos de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Na sequência, os dados de conversão da pirólise foram calculados de acordo com a Equação 2, apresentada anteriormente na Revisão Bibliográfica (item 5.4.1 Modelos Cinéticos). Por fim, o cálculo da energia de ativação (E_a) foi realizado através de métodos matemáticos isoconversionais integrais previamente citados de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Equação 12), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Equação 16) e Starink (STK) (Equação 18). A faixa de temperatura avaliada para o processo de pirólise pelos modelos foi entre 150°C-600°C, que corresponde aos estágios de pirólise ativa e pirólise passiva. A E_a foi calculada na faixa de conversões de pirólise entre 5% e 95%. Para a obtenção dos dados experimentais foi utilizado o *software* TA Instruments® (do próprio TGA) e para o tratamento desses dados foi utilizado o *software* Microsoft Excel®.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Densidade Aparente

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos da análise de densidade aparente da biomassa estudada. A média obtida da densidade aparente do RCM foi de $265,3 \pm 6,6 \text{ kg/m}^3$, considerado um valor baixo quando comparado, por exemplo, com a densidade da casca de tamarindo, $553,30 \pm 0,82 \text{ kg/m}^3$ (ALVES, 2020) e com o bagaço de malte, $828 \pm 69 \text{ kg/m}^3$ (BORÉL, 2018). Uma menor quantidade de massa da amostra em um dado volume indica uma maior dificuldade no transporte da biomassa em estudo, um ainda, uma menor densidade bioenergética no sólido combustível.

Tabela 5 – Resultados análise de densidade aparente do RCM

Análise	Massa da proveta (g)	Massa da proveta + RCM (g)	Massa de RCM (g)	Densidade Aparente (kg/m^3)
1	37,7797	38,0530	0,2734	273,4
2	37,7781	38,0517	0,2736	273,6
3	37,7812	38,043	0,2618	261,8
4	37,7806	38,0385	0,2573	257,3
5	37,7815	38,0417	0,2602	260,2
			MÉDIA	265,3±6,59

Fonte: Autoria própria (2021)

5.1.2 Análise Imediata

Os resultados da análise imediata para o resíduo da colheita do milho (RCM) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise imediata da biomassa RCM

Componente	Teor (%)
U (%)	$5,72 \pm 0,25$
MV (% b.s.)	$78,93 \pm 0,28$
CZ (% b.s.)	$2,54 \pm 0,13$
CF (% b.s.)	18,53

Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se na Tabela 6 que o teor de umidade da biomassa estudada ficou abaixo de 10%, sendo esse o valor de referência para o teor de umidade para uma biomassa seca (BRAZ, 2014). Baixos valores de U nos combustíveis são benéficos para processos termoquímicos como a pirólise, pois quanto menor o teor de umidade, maior será o poder calorífico presente na biomassa, ou seja, mais energia será liberada na forma de calor durante a sua queima (BRAZ, 2014; SILVA 2017). Não há muito na literatura referente ao resíduo da colheita do milho, porém comparando com trabalhos que se assemelham, como o de Horst (2013) sobre a palha do milho, este obteve um teor de U de 12,60% para uma amostra previamente seca. Neste caso, verifica-se que o RCM não possui um teor de umidade muito elevado, provavelmente sendo uma biomassa menos higroscópica.

Os teores de material volátil (78,93%) e carbono fixo (18,53%) correspondem à maior quantidade em massa do RCM. A elevada presença de MV na biomassa é responsável por sua alta reatividade, ou seja, esta é um sólido de fácil ignição, ideal para ser utilizado no processo de pirólise (BRAZ, 2014; SILVA, 2017). Comparando os valores de MV encontrados na literatura para diferentes biomassas, dados na Tabela 7, é possível verificar valores aproximados (na faixa de 71,70% até 86,30%), dando confiabilidade aos dados encontrados neste trabalho.

Por fim, a amostra de RCM apresentou um baixo teor de cinzas, de 2,54%, sendo este valor favorável para o funcionamento dos equipamentos, visto que elevadas porções de cinzas podem-se fundir dentro dos fornos formando depósito de escória (MARCHESE, 2019). De acordo com a Tabela 7, as biomassas apresentam teores variáveis de CZ, podendo chegar até 7,90%. Ainda, pode-se verificar, que carvões minerais, apesar de serem bastante utilizados para queima, apresentam um elevado de CZ de 32%.

Tabela 7 - Resultados de análise imediata encontrados na literatura em porcentagem (%)

Referência	Biomassa	U (%)	MV (%b.s.)	CZ (%b.s.)	CF (%b.s.)
Nuchhen e Salan (2012)	Palha do milho	-	73,15	7,65	19,19
Horst (2013)	Palha do milho	12,60	81,70	1,58	16,72
Marchese (2019)	Resíduo de erva mate	62,60	80,50	6,00	13,50
Marchese (2019)	Bagaço de malte	2,40	80,50	3,00	16,50

Referência	Biomassa	U (%)	MV (%b.s.)	CZ (%b.s.)	CF (%b.s.)
Silva (2017)	Bagaço de cana-de-açúcar	8,58	76,92	7,90	15,18
Pacioni (2017)	Serragem	-	86,30	0,30	13,40
Zanatta (2012)	Casca de soja	10,00	71,70	1,00	17,40
Domenico (2018)	Carvão mineral	-	31,00	32,00	37,00

Fonte: Autoria própria (2021)

5.1.3 Análise Elementar

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise elementar para o RCM utilizando as correlações citadas no item 6.2.3. Analisando estes resultados, verifica-se que através das duas correlações foram obtidos valores aproximados para todos os elementos. Na Tabela 8 também está inserido o cálculo da razão molar atômica H/C e O/C.

Tabela 8 – Análise elementar do RCM

	Parikh <i>et al.</i> (2007)	Shen <i>et al.</i> (2010)
C (%)	47,72	47,83
H (%)	5,86	5,85
O (%)	43,20	43,38
N + S (%)	0,68	0,40
H/C	1,47	
O/C	0,68	

Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com os resultados das correlações de Parikh *et al.* (2007), por exemplo, os constituintes C (47,70%) e O (43,20%) estão em maior quantidade, correspondendo juntos a 90,90% em massa do RCM. Já o H exibiu um baixo valor (5,86%), porém dentro da faixa de valores encontrados em outros trabalhos (5,30%-6,70%) exibidos na Tabela 9. O valor da análise elementar encontrada para os compostos N + S = 0,68% está levemente abaixo do previsto quando comparado aos valores experimentais de outros trabalhos (Tabela 9). No entanto, é desejável que o teor desses compostos esteja em menor quantidade pois, o N e o S reagem com o ar formando SO₂ e o NO_x, que são gases causadores da chuva ácida. Além disso, o S está relacionado aos processos de corrosão de plantas industriais: o contato do gás

SO₂ com óxidos de metais alcalinos (CaO e MgO) causa a sulfatação, processo responsável pela liberação de cloro causador de corrosão nas paredes de trocadores de calor, afetando a eficiência do processo.

De acordo com os dados da Tabela 8, as razões molares atômicas H/C e O/C encontradas para o RCM foram, respectivamente, 1,47 e 0,68. Verifica-se na Tabela 9 que a razão molar O/C é menor para o RCM quando comparado com outras biomassas, entre elas a palha do milho (0,75), biomassa que mais se aproxima do RCM. Conseqüentemente, espera-se que o RCM tenha um perfil energético mais alto, possuindo mais grupos funcionais (hidroxila, carboxila, éter e cetona) em sua estrutura química. A razão molar H/C está diretamente ligada com a eficiência no processo de combustão, ou seja, quanto maior a razão H/C, menor é a emissão de CO₂, conduzindo à uma maior eficiência energética em sua combustão. Quando comparado ao bagaço de cana-de-açúcar do trabalho de Silva (2017) (H/C = 1,58), a razão molar H/C para o RCM é inferior, porém está dentro da faixa de valores encontrados de outras biomassas (1,36-1,77) (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados reportados da literatura

Referência	Biomassa	C (%)	H (%)	O (%)	N+S (%)	H/C	O/C
Silva (2017)	bagaço de cana-de-açúcar	44,47	5,85	48,32	1,36	1,58	0,81
Horst (2013)	Palha do milho	45,40	6,70	45,10	1,22	1,77	0,75
Pacioni (2017)	Serragem	46,70	5,30	46,30	1,40	1,36	0,74
Zanatta (2012)	Casca de soja	39,90	5,90	51,70	1,50	1,77	0,97

Fonte: Autoria própria (2021)

5.1.4 Poder Calorífico

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de PCS e PCI teóricos obtido por meio das equações citadas no item 6.2.3. deste trabalho.

Tabela 10 – Resultados do PCS e PCI calculados a partir de correlações teóricas

PCS teórico (MJ/kg)	Demirbas et. al. (1997)	19,71
	Parikh et. al (2005)	18,84
	Cordero et. al (2001)	20,05
	Nuchhen e Salan (2012)	18,96
	MÉDIA	19,39±0,49

PCI teórico (MJ/kg)	Mendeleev (1949)	17,40
----------------------------	------------------	-------

Fonte: Aatoria própria (2021)

Analisando os valores de PCS encontrados pelos diferentes modelos (18,84 MJ/kg até 20,05 MJ/kg), verifica-se uma boa concordância entre os resultados. A respeito do resíduo da colheita do milho, não foram encontrados estudos na literatura utilizando este resíduo em processos termoquímicos para a geração de energia renovável. No entanto, conforme já descrito, foram encontrados estudos para a palha de milho. Segundo Cardoso (2012), a palhada de milho possui um poder calorífico de 17,68 MJ/kg com potencial de geração de energia de 240,61TWh, comparando com os valores de PCS e PCI encontrados para o RCM, foi obtido um valor próximo ($19,39 \pm 0,49$ MJ/kg).

Na Tabela 10, nota-se que a biomassa estudada (RCM) apresenta um valor médio para PCS de 19,39 MJ/kg, sendo esse valor próximo ao reportado no trabalho de Horst (2013) que apresenta um valor de PCS teórico de 16,56 MJ/kg para a palha do milho (Tabela 11). Apesar do RCM apresentar um PCS superior quando comparado aos combustíveis fósseis sólidos como o carvão mineral do trabalho de Domenico (2018) (15,21 MJ/kg), o valor encontrado neste trabalho ainda torna a biomassa RCM uma ótima fonte combustível para processos de conversão térmica. Essa diferença se dá provavelmente pela presença de oxigênio nos compostos lignocelulósicos, como o RCM (LOPES, 2016).

Tabela 11 – Resultados de PCS reportados da literatura

Referência	Jean (2017)	Cardoso (2012)	Horst (2013)	Jean (2017)	Marchese (2019)	Pacioni (2017)	Zanatta (2012)	Domenico (2018)
Biomassa	Bagaço de cana-de-açúcar	Palha do milho	Palha do milho	Carvão vegetal	Bagaço de malte	Serragem	Casca de soja	Carvão mineral
PCS teórico (MJ/kg)	17,35	17,68	16,56	34,38	18,30	17,70	15,34	15,21

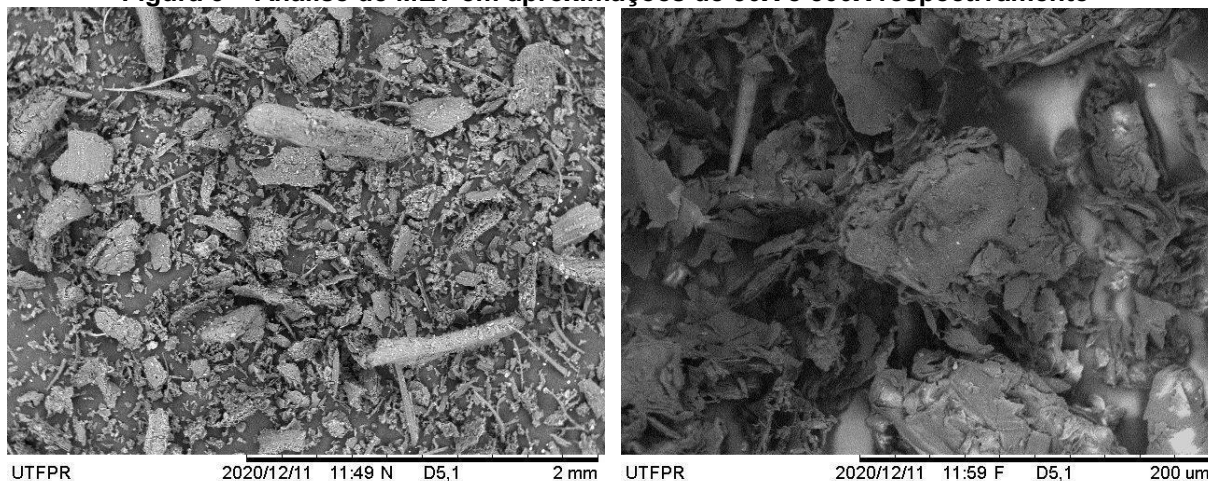
Fonte: Aatoria própria (2021)

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 3 e 4 ilustram a análise de MEV para a biomassa RCM, para diferentes aproximações (50X, 500X e 1000X). Na Figura 3 (a), verifica-se a distribuição das diferentes partículas da amostra estudada. De acordo com a imagem, o RCM é uma biomassa heterogênea pois existem partículas de diferentes tamanhos e formatos.

Na Figura 3 ((b) e (c)) é observada a superfície das partículas do RCM, onde algumas apresentam superfície relativamente lisa; mas, a maioria das partículas são bem fragmentadas, apresentando superfícies rugosas e porosas. A alta porosidade está relacionada com grandes áreas de contato, que podem facilitar o processo pirolítico, pois aumenta o contato gás-sólido inerente à pirólise. Pelas medições feitas na Figura 3 (c) são observadas partículas pequenas, inferiores ao tamanho de 250 μm , diâmetro estabelecido para moagem e peneiramento. Este é um indicativo de que o preparo ocorreu de forma adequada e eficiente.

Figura 3 – Análise de MEV em aproximações de 50X e 500X respectivamente



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTFPR (2020)

Figura 4 – Análise de MEV em aproximação de 1000X respectivamente



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTFPR (2020)

5.1.6. Análise Química

A partir das correlações de Sheng e Azevedo (2002) dispostas no item 6.2.6 deste trabalho, foram obtidos os teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos do RCM, apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da análise química para o RCM

Componente	Sheng e Azevedo (2002)
Celulose (%)	41,19
Lignina (%)	27,12
Hemicelulose (%)	10,62
Extrativos (%)	21,07

Fonte: Autoria própria (2021)

A celulose é o composto lignocelulósico em maior quantidade na biomassa. O teor de celulose (41,19%) está bem próximo de valores encontrados na literatura (Tabela 13), como por exemplo para a biomassa de serragem (39,80%) e do bagaço de cana-de-açúcar (41,42%). A lignina é o segundo composto em maior quantidade (27,12%) e se encontra dentro da faixa de valores (39,80%-49,89%) encontrada na literatura. O principal produto originado da pirólise da lignina é o carvão vegetal (ZANATTA, 2012). Já a hemicelulose (10,62%) e os extrativos (21,07%) constituem as menores frações da biomassa RCM e estão dentro do esperado quando comparado com as biomassas da Tabela 13, como por exemplo, da casca de soja do trabalho do Zanatta (2012), com 8,80% de hemicelulose e 16,20% de extrativos.

Tabela 13 – Resultados da Análise química para outras biomassas da literatura

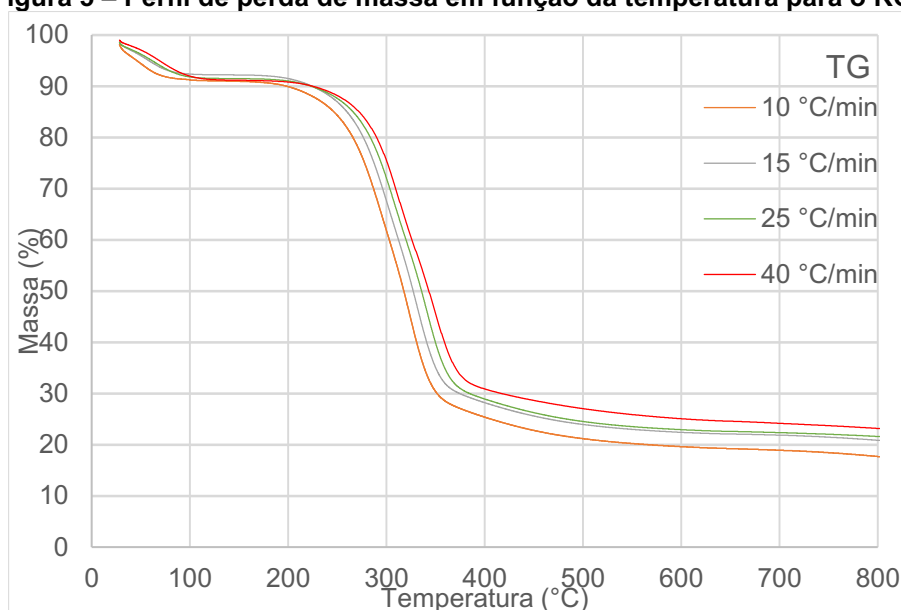
Referência	Biomassa	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Extrativos (%)
Zanatta (2012)	Casca de soja	30,60	44,40	8,80	16,20
Alves et al (2020)	Bagaço de maçã	21,71	49,89	16,58	17,98
Alves et al (2020)	Serragem	24,70	39,80	24,00	11,50
Silva (2017)	Bagaço de cana-de-açúcar	22,44	41,42	13,06	23,08

Fonte: Autoria própria (2021)

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

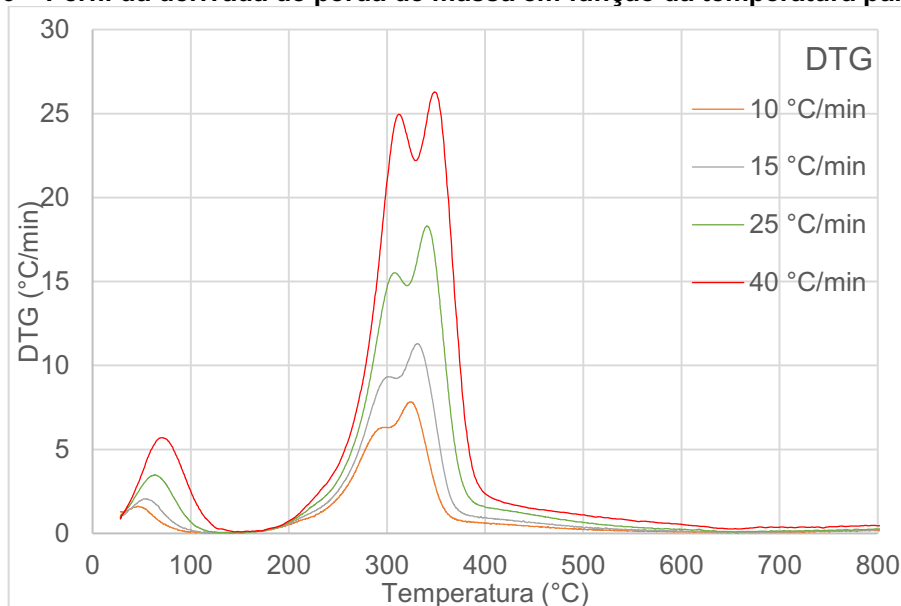
O resultado da análise termogravimétrica do RCM é mostrado nas Figuras 5 e 6. Na Figura 5 é apresentada a sequência das curvas termogravimétricas (TG) em diferentes razões de aquecimento (10, 15, 25 e 40°C /min). Já a Figura 6 corresponde à derivada (DTG) das curvas da Figura 5 em função da temperatura.

Figura 5 – Perfil de perda de massa em função da temperatura para o RCM



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 6 – Perfil da derivada de perda de massa em função da temperatura para o RCM



Fonte: Autoria própria (2021)

Nas Figuras 5 e 6 verifica-se que ocorre um deslocamento (avanço) das curvas termogravimétricas com o aumento da razão de aquecimento. Isso ocorre, pois quanto menor a razão de aquecimento, mais lento se dá o aquecimento da partícula e, portanto, aumenta o processo de craqueamento das moléculas, ou seja, aumenta a conversão da matéria sólida em menores temperaturas (MANI *et al.*, 2010).

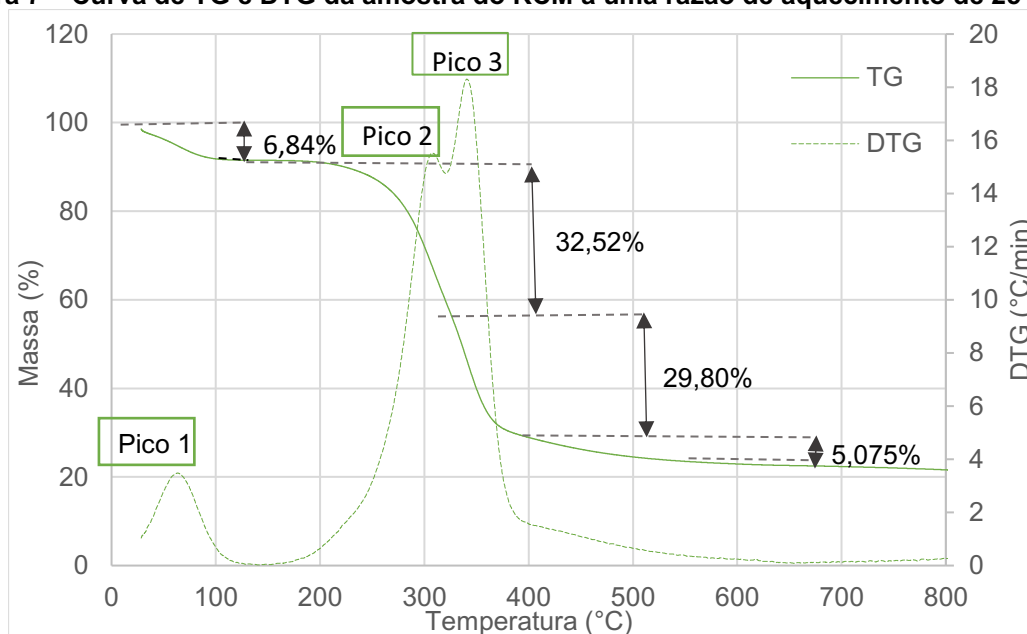
No gráfico das curvas de DTG, os picos de perda de massa identificam de uma forma mais clara as variações que ocorrem ao longo dos experimentos (quando

comparado com as curvas de TG). Outro fato que pode ser observado, é que os picos dispostos nas curvas de DTG também aumentam com o aumento da razão de aquecimento. Isso ocorre, pois a transferência de calor nas moléculas é facilitada devido à alta energia térmica disponível.

Cada pico presente nas curvas de DTG representa a etapa de liberação de algum composto da amostra: na primeira etapa, tem-se a liberação de uma pequena quantidade de umidade ainda presente na amostra. Apesar da amostra já ter sido previamente seca, esta pode ter absorvido umidade do ar e por isso ocorre essa perda de massa nos experimentos.

Para avaliar as demais etapas, optou-se por plotar a Figura 7 que mostra as curvas de TG e DTG em sobreposição para uma única razão de aquecimento, de 25°C/min. O comportamento observado na Figura 7, se estende qualitativamente às demais razões de aquecimentos estudadas e mostradas nas Figuras 5 e 6.

Figura 7 – Curva de TG e DTG da amostra do RCM a uma razão de aquecimento de 25 °C/min



Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com a Figura 7, quando se inicia o processo de aquecimento não-isotérmico, entre a faixa de temperatura de 28,39°C e 97,78°C, é observada uma perda de massa de 6,84% (0,34 mg) relacionada à eliminação de água (Pico 1), conforme descrito anteriormente. Este resultado confirma que a amostra é um pouco

higroscópica (o que é muito comum para biomassas), visto que esta foi seca pela análise de umidade previamente às análises termogravimétricas.

A partir da temperatura de 150°C é possível verificar a etapa referente ao processo de pirólise da amostra, sendo esta dividida em dois diferentes estágios (ou picos). O primeiro estágio de pirólise (Pico 2) pode estar relacionado com a lignina que inicia sua decomposição em temperaturas baixas, mas pode se estender para toda a região experimental. Ainda, este estágio pode estar relacionado com a decomposição de extratos orgânicos pois estes se decompõem em uma faixa de 130°C até 250 °C, produzindo CO₂ e H₂O (SILVA, 2017). Segundo Alves *et al.* (2017), a hemicelulose se decompõe na faixa de temperatura de 185°C até 325°C. Posto isso, na Figura 7, o primeiro estágio de pirólise (Pico 2), entre as temperaturas 220°C e 320°C, caracteriza-se majoritariamente pela decomposição da hemicelulose, representando 32,52% de perda de massa (1,63mg).

O segundo estágio da pirólise (Pico 3), dado na Figura 7, ocorre entre as temperaturas de 320 °C até 380 °C, sendo esta região caracterizada pela decomposição da celulose, apresentando uma perda de 29,80% de massa (1,49mg) nesta região.

A última etapa de decomposição térmica, caracterizada pela presença de um pequeno ombro, corresponde à eliminação da lignina com uma perda de 5,08% de massa (0,25 mg). Ao final de todo o processo, 21,76% (1,08mg) de resíduo é gerado, referente ao *biochar*. O *biochar* é composto de carbono fixo e cinzas.

A hemicelulose é um polímero de baixo peso molecular, e mais suscetível à quebra, uma vez que apresenta menor grau de polimerização quando comparado à celulose, polímero de glicose unido por ligações glicosídicas, muito resistentes. Por isso a hemicelulose se decompõe antes da celulose. Por fim a lignina é uma substância hidrofóbica, com estrutura tridimensional, amorfa e altamente ramificada, justificando o seu longo tempo de decomposição.

O avanço das curvas está relacionado com as razões de aquecimento, como já citado anteriormente. Esse fato pode ser observado na Tabela 14, conforme a razão de aquecimento aumenta as T_f e a $T_{máx}$ aumentam para cada pico. O total de perda de massa observado para cada razão de aquecimento na Tabela 14 é referente ao material volátil eliminado durante o processo de pirólise. Para a razão de aquecimento

de 25 °C/min é eliminado 74,24% de material volátil, sendo valor muito próximo ao encontrado na análise imediata (78,93%).

Tabela 14 – Picos de perda de massa durante a pirólise para as várias razões de aquecimento (10, 15, 25 e 40 °C/min)

10 °C/min				
Picos	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Perda de massa (%)
1	28,32	81,81	58,95	6,64
2	81,81	301,97	238,38	29,24
3	301,97	371,19	341,91	32,05
4	371,19	518,73	449,37	6,37
Total				74,30
15 °C/min				
1	28,22	95,89	55,24	5,78
2	95,89	309,52	243,85	31,68
3	309,52	385,15	350,38	31,95
4	385,15	559,08	465,53	6,31
Total				75,72
25 °C/min				
1	28,77	104,51	63,75	6,84
2	104,51	320,13	255,16	32,52
3	320,13	391,62	359,16	29,80
4	391,62	507,38	450,03	5,08
Total				74,24
40 °C/min				
1	28,77	119,52	72,26	7,64
2	119,52	329,37	264,49	33,23
3	329,37	406,89	368,94	27,62
4	406,89	621,47	503,05	5,68
Total				74,17

Fonte: Autoria própria (2021)

5.3 ANÁLISE CINÉTICA

O ajuste linear para diferentes razões de aquecimento dos resultados encontrados pelos modelos isoconversionais integrais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK), estão apresentados nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente. Os dados encontrados por meio dos ajustes, ou seja, a energia de ativação (E_a) e o coeficiente de correlação (R^2) obtidos para cada

conversão (α) entre 5% e 95% de cada método descrito são apresentados na sequência na Tabela 15. A faixa de conversão escolhida (5%-95%) é justificada pelo fato de que para conversões muito alta ou muito baixas, os modelos raramente se ajustam bem aos dados experimentais. Isso ocorre, pois um único modelo dificilmente é capaz de descrever o comportamento de pirólise para uma ampla faixa de conversões.

Para os três modelos estudados neste trabalho, foi obtido um bom ajuste aos dados experimentais de pirólise do RCM, uma vez que a maioria dos valores de coeficiente de correlação (R^2) foram maiores que 0,9, com exceção das linhas de conversão de 90% e 95%, com valores mais baixos (0,9131-0,9635). Os valores baixos de R^2 (Tabela 15) em altas conversões já eram esperados devido ao aumento da complexidade da cinética reacional, dificultando o ajuste dos dados pelos modelos lineares. Além disso, para conversões acima de 90%, quase todo o material foi volatizado restando apenas as frações de carbono fixo e cinzas, dificultando, assim, a difusão interna das partículas sólidas. Neste caso, eliminando os resultados de R^2 das linhas de conversão de 90% e 95%, verifica-se que a média dos valores do ajuste melhora consideravelmente, como mostrado na Tabela 15.

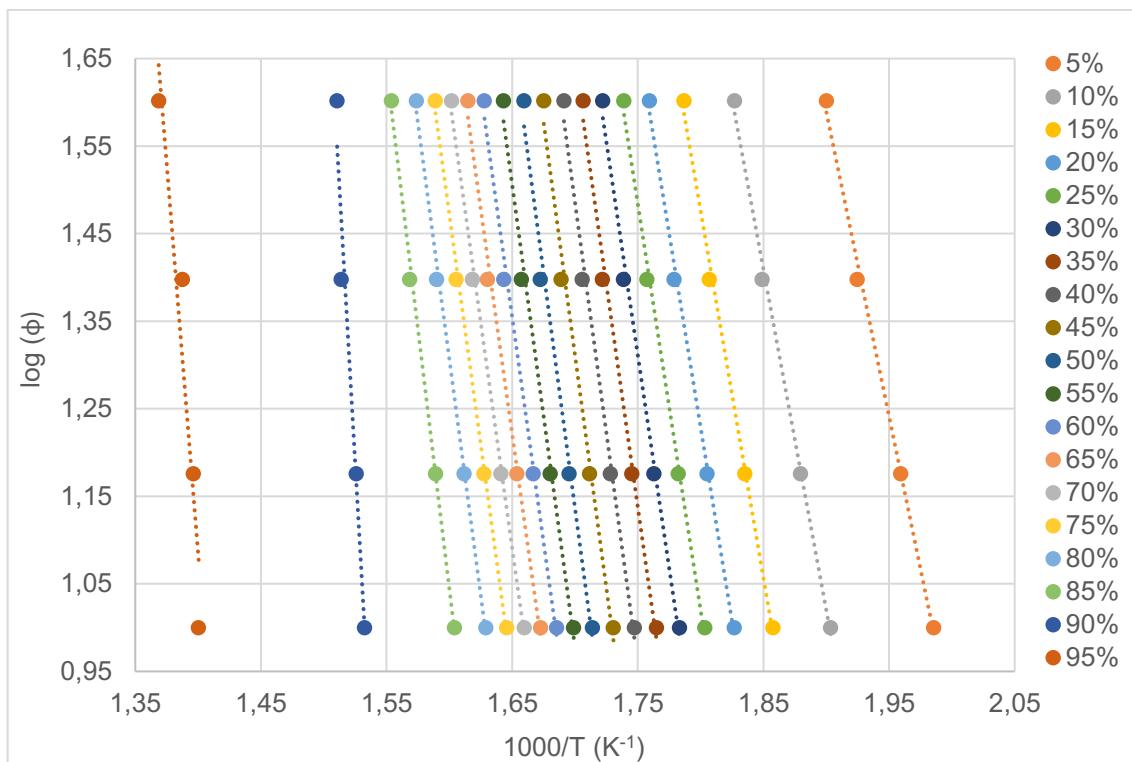
É importante mencionar que em altas conversões, ocorre uma possível mudança de mecanismo reacional. Para conversões baixas e intermediárias, o mecanismo de reação é dado pela cinética intrínseca, logo, tem-se a velocidade real da reação. Em altas conversões, existe a possibilidade da mudança para um mecanismo controlado por difusão, e, portanto, os modelos escolhidos, têm dificuldade em descrever adequadamente dos dados cinéticos.

Na Figura 10 são mostrados os ajustes lineares para o modelo de STK, que possui similaridade com o gráfico da Figura 9 do modelo KAS. Ambos os modelos possuem a variável temperatura nos dois eixos (y e x), o que pode contribuir para esta similaridade. Ainda o fato da temperatura, que é um dado experimental, ser utilizada em ambos os eixos, pode ter contribuído para o bom ajuste destes dois modelos. Neste caso, é possível afirmar que os dados cinéticos obtidos dos experimentos de pirólise do RCM no TGA foram adequadamente medidos em laboratório.

Os três modelos utilizados neste trabalho possuem ótimos ajustes (FWO: $R^2 = 0,9892$; KAS: $R^2 = 0,9942$; STK: $R^2 = 0,9942$), apesar disso, se compararmos as médias do coeficiente de correlação, podemos observar que o FWO foi o modelo que

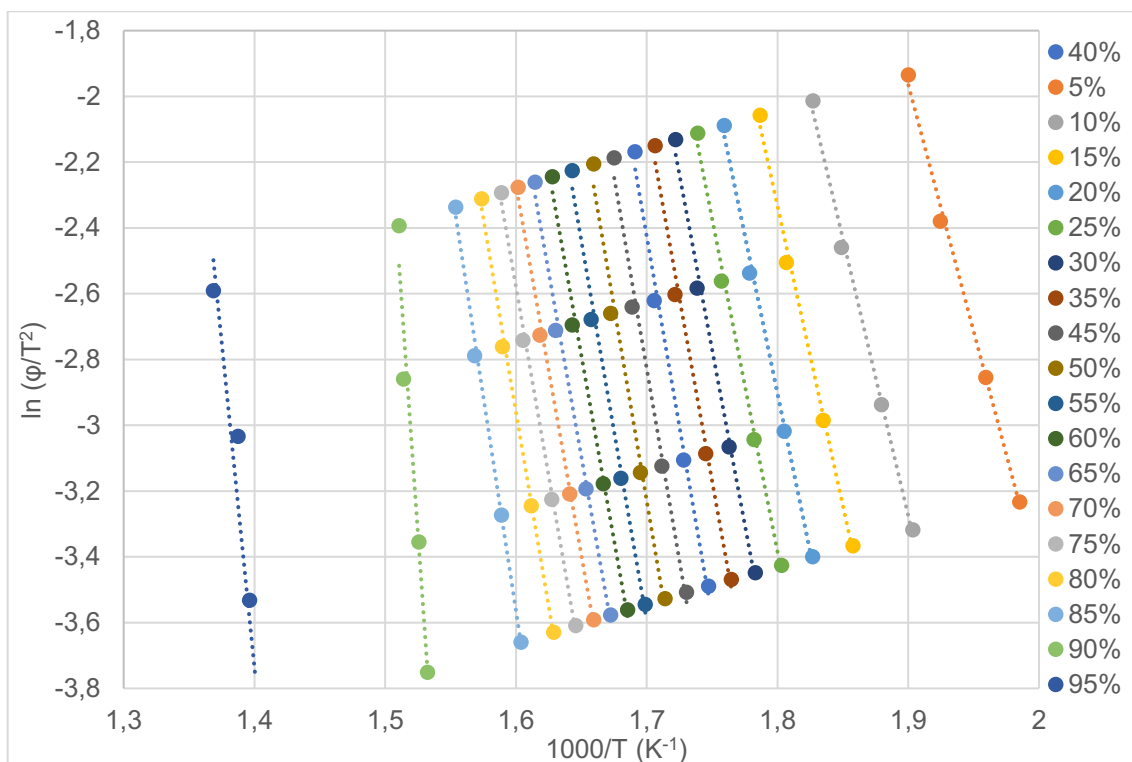
ligeiramente teve um melhor ajuste, porém a diferença não justifica a escolha deste modelo em detrimento dos demais.

Figura 8 – Ajuste linear do modelo de FWO para o RCM



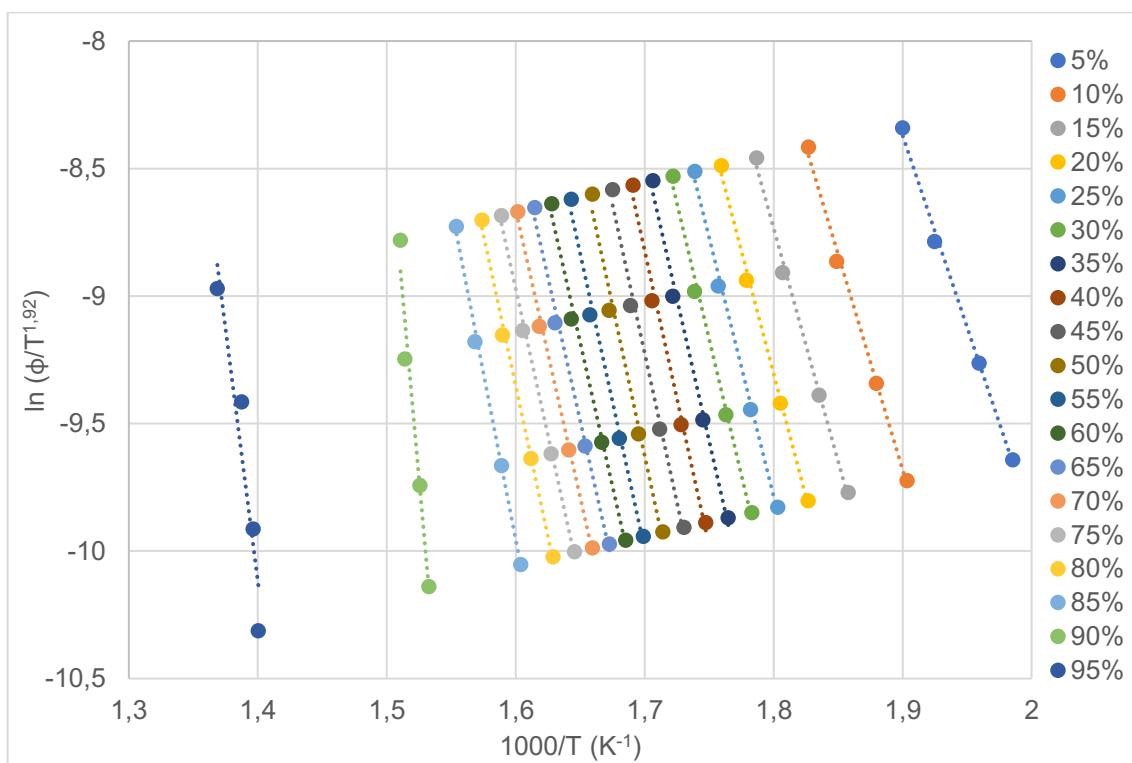
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 9 - Ajuste linear do modelo de KAS para o RCM



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 10 - Ajuste linear do modelo de STK para o RCM



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 15 – Valores de E_a obtidos através dos modelos FWO, KAS e STK

α	FWO		KAS		STK	
	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)
5%	0,9972	126,75	0,9969	124,73	0,9969	124,97
10%	0,9967	141,64	0,9964	140,03	0,9964	140,28
15%	0,9966	152,77	0,9962	151,53	0,9962	151,78
20%	0,9967	160,99	0,9964	160,02	0,9964	160,27
25%	0,9960	169,02	0,9956	168,35	0,9956	168,59
30%	0,9942	177,22	0,9937	176,88	0,9937	177,11
35%	0,9927	185,01	0,9920	184,98	0,9920	185,17
40%	0,9922	191,91	0,9915	192,14	0,9915	192,37
45%	0,9905	193,79	0,9895	194,02	0,9896	194,26
50%	0,9885	195,77	0,9874	196,01	0,9874	196,25
55%	0,9922	192,26	0,9915	192,23	0,9915	192,47
60%	0,9941	187,34	0,9934	186,97	0,9935	187,22
65%	0,9947	186,87	0,9941	186,40	0,9941	186,65
70%	0,9968	187,42	0,9964	186,89	0,9964	187,15
75%	0,9969	191,27	0,9966	190,86	0,9966	191,12
80%	0,9973	196,54	0,9970	196,29	0,9971	196,54
85%	0,9972	215,91	0,9969	216,52	0,9970	216,77
90%	0,9650	458,03	0,9635	470,66	0,9635	470,78
95%	0,9187	323,57	0,9131	328,24	0,9133	328,46
média	0,9892	201,79	0,9883	202,30	0,9884	202,54
média excluindo 90% e 95%	0,9947		0,9942		0,9942	

Fonte: Autoria própria (2021)

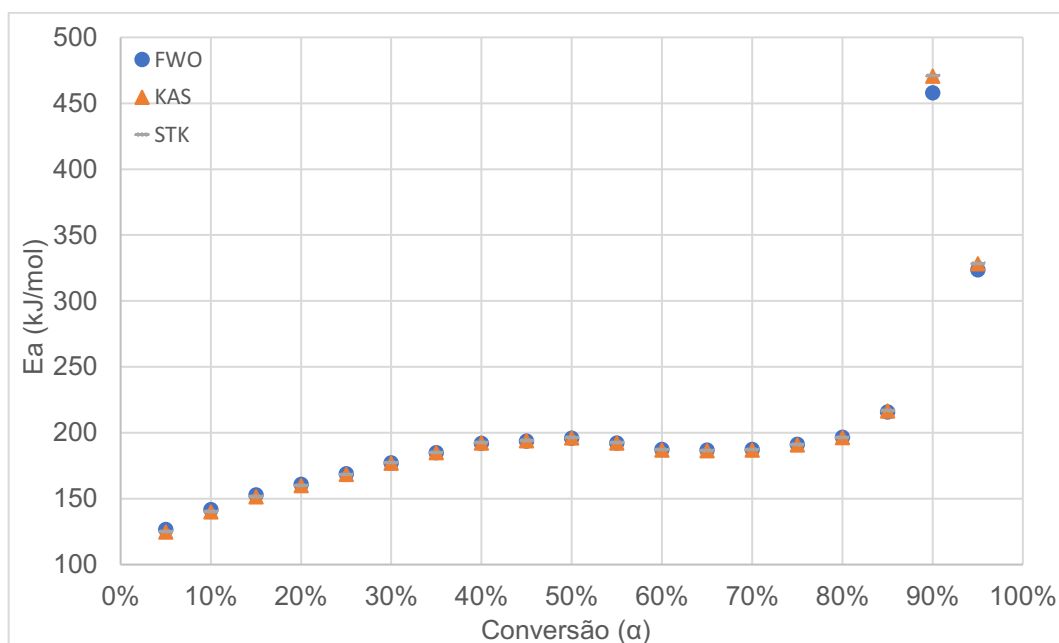
Devido ao comportamento semelhante dos ajustes lineares entre três métodos, tem-se também como resultado, um comportamento com poucas variações dos valores de energia de ativação em função da conversão, como mostrado na Figura 11. As variações da energia de ativação para os três modelos na faixa de conversão de 5% - 95% foram de 126,75 kJ/mol – 323,57 kJ/mol para o modelo FWO; 124,73 kJ/mol – 328,24 kJ/mol para o modelo KAS e 124,97 kJ/mol – 328,46 kJ/mol para STK.

A elevação energia de ativação ao final do processo, para altas conversões, ocorre devido a liberação de compostos mais difíceis, ou seja, a necessidade de uma grande quantidade de energia para a quebra de ligações glicosídicas (celulose e outros compostos). Além disso, esse aumento significativo na energia de ativação é

indicativo de uma possível mudança no mecanismo reacional, conforme descrito anteriormente.

Verifica-se nos resultados da Tabela 16 que a E_a da palha do arroz obtida por Yao et al (2008) (FWO = 195,9 kJ/mol) e do resíduo de erva mate obtida por Marchese (2019) (FWO = 202,71 kJ/mol; KAS = 203,56 kJ/mol) apresentaram valores próximos aos deste trabalho. Apesar destas biomassas apresentarem diferentes origens, ainda sim elas possuem características semelhantes em termos de caracterização físico-química, e próximas ao RCM. Para o processo de pirólise, é preferível que a biomassa possua baixa energia de ativação, pois assim será necessário menos energia para que a perda de massa durante o processo pirolítico ocorra. Contudo, para o processo de conversão térmica da biomassa é necessário analisar também o rendimento final de compostos gasosos e líquidos. Os métodos isoconversionais mais utilizados para a avaliação dos dados cinéticos são o de Friedman, FWO e KAS. Isso ocorre, possivelmente, pela facilidade da utilização de programas básicos, como por exemplo o Excel, para a resolução de equações.

Figura 11 – Gráfico da energia de ativação versus a conversão para os três modelos



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 16 - Dados reportados da literatura

Biomassa	Modelos	E_a (kJ/mol)	Referência
Bagaço de cana de açúcar	Friedman	164,07	Silva (2017)
	FWO	159,63	
	KAS	158,22	
Casca de arroz		219,00	Braz (2014)
Serragem de Pinus	Friedman	198,00	
Palha de arroz	Friedman	197,60	Yao et al (2008)
	FWO	195,90	
Resíduo erva mate	Friedman	215,22	Marchese (2019)
	FWO	202,71	
	KAS	203,56	

Fonte: Autoria própria (2021)

6 CONCLUSÃO

O RCM possui boa aplicabilidade em processos que envolvem a pirólise, pois possui elevado teor de material volátil, sendo considerado biocombustíveis de fácil ignição. As composições de material volátil (78,93%), bem como a composição elementar, resultaram em um bom valor de PCS ($19,39 \pm 0,49$ MJ/kg). Através análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar superfície heterogênea, fragmentada e porosa da biomassa estudada. A partir das curvas de TG e DTG observou-se que o processo de pirólise ocorre entre as temperaturas de 150°C a 600°C, sendo que o pico máximo de perda de massa para o RCM é para a temperaturas próximas de 350°C (para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40°C) referente a decomposição majoritário da celulose. Por fim, por meio da análise cinética, foram encontrados valores de energia de ativação entre 124,73–328,46 kJ/mol para o RCM. Observou-se que os valores de E_a possuem pouca variação, com coeficientes de correlação acima de 0,98 para a faixa de conversão entres 5%-90%. Para valores superiores, há uma elevação significativa para a E_a , sendo justificada pelo aumento da complexidade do processo de pirólise em altas conversões.

REFERÊNCIAS

ASTM. D2015 - Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/d2015-00>>. Acesso em: 20 jun. 2020.

ASTM E873-82: *Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.

ALVES, J. L. f. *et al.* **CINÉTICA DA PIRÓLISE E DA COMBUSTÃO DA PALHA DE MILHO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**. 2017. Congresso (Congresso nacional de engenharia de petróleo, gás natural e biocombustível) - Universidade Federal da Paraíba e Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2017.

BARBOSA, F. A. ALIMENTOS NA NUTRIÇÃO DE BOVINOS. **Portal da Agronomia**, [s. l.], 2004. Disponível em: http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos/artigos_nutricao_bovinos.htm. Acesso em: 23 jul. 2020.

BIZZO, W. A.; SÁNCHEZ, C. G. Estequiometria das reações de combustão e gaseificação. In: Sánchez, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas: Átomo, 2010, p. 215-246.

BORÉL, L. D. M. S. **ESTUDO DE APLICAÇÃO DA PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO DE JORRO PARA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**. 2018. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

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, [S. l.], 2014.

CARDOSO, B. M. Uso da Biomassa como Alternativa Energética. 2012. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [S. l.], 2012.

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

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

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

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira. **Conab-Companhia Nacional de abastecimento**, [s. l.], v. 7, p. 1-31, 8 jul. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/gaos/boletim-da-safra-de-gaos>. Acesso em: 13 jul. 2020.

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

DEMIRBAS, A.; GULLU, D.; ÇAGLAR, A.; AKDENIZ, F. Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics. **Energy Sources**, v. 19, p. 765-770, 1997.

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

DOMENICO, M. D. *et al.* Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], 18 jun. 2018. DOI <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1477763>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986445.2018.1477763?journalCode=gcec20>.

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

FERREIRA, N. L. PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO. 2014. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química - Físico-química) - Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2014.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 6, p. 487–523,

1966. Disponível em : <<http://dx.doi.org/10.6028/jres.070A.043>>. Acesso em: 4 ago. 2020.

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

HORST, D. J. Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas. 2013. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [S. l.], 2013.

LOPES, F. C. R. ANÁLISE CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO RESÍDUO DA SEMENTE DO GUARANÁ (*Paullinia cupana*) EM ATMOSFERA OXIDANTE. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, [S. l.], 2016.

LOPEZ-VELAZQUEZ, M.A. *et al.* Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 99, p. 170-177, 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237012001805>. Acesso em: 13 jul. 2020.

MANI, T.; MURUGAN, P.; ABEDI, J.; MAHINPEY, N. Pyrolysis of wheat straw in thermogravimetric analyser: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 952-958, 2010.

MARCHESE, L. Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [S. l.], 2019.

MENDELEEV, D. **Sochineniya (Collection of Works)**, Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1949.

MME:EPE, 2007, **Plano Nacional de Energia 2030 – PNE 2030**. Brasília, MME:EPE.

ARENASA, N. Cindy *et al.* Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. **Bioresource**

Technology, [s. l.], 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852419307151>. Acesso em: 23 jun. 2020.

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

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>>. Acesso em: 23 jul. 2020.

PACIONI, T. R. GASEIFICAÇÃO DE BIOCHARS DE BAGAÇO DE MAÇÃ E DE BORRA DE CAFÉ COM CO₂: ESTUDO CINÉTICO. 2013. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2013.

PARADELA, F. M. R. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

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

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, p. 1710–1719, 2007.

PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Brasília: [s. n.], 2012- . Disponível em:

https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf. Acesso em: 8 jun. 2020.

RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA. [S. l.: s. n.], 2019- . 2019. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>. Acesso em: 27 maio 2020.

RODRIGUES, C. M.; ABDELNUR, P. V. **Biomassa para química verde**: Embrapa Agroenergia. primeira edição. ed. Brasília: Athalaia gráfica e editora, 2013. 84 p.

Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/969547/analise-quimica-da-biomassa>. Acesso em: 24 jul. 2020.

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

SHEN, J. et al. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 983–987, 2010.

SHENG, C; AZEVEDO, J. L. T.; *Proc. Combust. Inst.* 2002, 29,407.

STARINK, M. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta* 404:163–176; 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)

TAVARES, P. T. CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA CAJUCULTURA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO EM PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA. 2016. Dissertação de Mestrado (Renováveis, mestrado na área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, [S. l.], 2016.

WU, J. *et al.* Study on thermal decomposition kinetics model of sewage sludge and wheat based on multi distributed activation energy. **Energy**, [s. l.], 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.081>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544219314227>. Acesso em: 23 jun. 2020.

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

YAO, F. et al. **Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 90-98, 2008.

