

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DANIELLA KERBER SCHMITT

**ESTUDO DO POTENCIAL BIOENERGÉTICO DO RESÍDUO DE CERVEJARIA
CONSIDERANDO SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, PARÂMETROS
BIOENERGÉTICOS E COMPORTAMENTOS DA COMBUSTÃO**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

DANIELLA KERBER SCHMITT

**ESTUDO DO POTENCIAL BIOENERGÉTICO DO RESÍDUO DE CERVEJARIA
CONSIDERANDO SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, PARÂMETROS
BIOENERGÉTICOS E COMPORTAMENTOS DA COMBUSTÃO**

**STUDY OF THE BIOENERGY POTENTIAL OF BREWERY WASTE
CONSIDERING ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES, BIOENERGY
INDICATORS AND COMBUSTION BEHAVIORS**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação apresentado como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora: Prof^a Dr^a Michele Di
Domenico
Coorientadora: Prof^a Dr^a Luciane Batistella

FRANCISCO BELTRÃO

2021



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

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

DANIELLA KERBER SCHMITT

**ESTUDO DO POTENCIAL BIOENERGÉTICO DO RESÍDUO DE CERVEJARIA
CONSIDERANDO SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, PARÂMETROS
BIOENERGÉTICOS E COMPORTAMENTOS DA COMBUSTÃO**

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

Data de aprovação: 05/novembro/2021

Prof. Dr.^a Michele Di Domenico
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.^a Dr.^a Luciane Batistela
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Prof.^a Dr.^a Silvane Morés
Doutorado em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me dar saúde e força para finalizar este projeto em tempos tão difíceis de pandemia.

À minha mãe Eliane e minha irmã Alice, por todo amor, apoio, paciência e por sempre me lembrarem que sou capaz de alcançar o que almejo.

Ao meu filhinho de quatro patas, Gohan, pelo companheirismo e amor genuíno que só um animalzinho de estimação pode nos proporcionar.

Ao meu namorado Lucas, por todo o cuidado, incentivo, compreensão e por estar ao meu lado em todos os momentos.

À minha orientadora Prof. Dra. Michele Di Domenico por todo o auxílio e ajuda neste trabalho e pela paciência e compreensão em um período tão atípico, meu mais sincero muito obrigada!

Aos familiares e amigos que ao longo desta etapa me encorajaram e apoiaram.

À disponibilidade do Departamento de Engenharia Química e Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Florianópolis para realização das análises de densidade aparente e análise elementar, bem como, o Laboratório Multiusuário da Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco pelas análises termogravimétricas.

RESUMO

A utilização de biomassas como fonte renovável de energia é uma alternativa viável para a substituição de combustíveis fósseis, uma vez que seu aproveitamento energético é capaz de reduzir os impactos ambientais e suprir a acentuada demanda de energia do país. Este trabalho teve como objetivo investigar o potencial bioenergético do Resíduo de Cervejaria (RC) a partir do estudo de suas propriedades físico-químicas, parâmetros bioenergéticos, bem como a combustão desta biomassa por termogravimetria. As propriedades físico-químicas apresentaram resultados de densidade aparente de $436,3 \text{ kg m}^{-3}$ e análise imediata com teores de matéria volátil de 80,5%, carbono fixo de 16,5%, cinzas de 3,0% e umidade de 2,4%. Já para a análise elementar (teórica e experimental), foram encontrados teores máximos de C de 48,0%, H de 6,8%, O de 42,9%, N de 4,2% e S de 0,7%. A análise química resultou em teores de celulose de 37,6%, hemicelulose de 29,4%, lignina de 13,5% e extrativos de 19,5%. A análise de MEV foi utilizada para avaliar as propriedades estruturais da biomassa e garantir o diâmetro de partícula necessário ao processo de combustão. Os valores de poder calorífico superior e inferior foram calculados por diferentes equações empíricas dependentes das análises imediata e elementar, apresentando valores entre $17,5$ e $21,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $17,3$ e $18,3 \text{ MJ kg}^{-1}$, respectivamente. Com isso, o RC possui características físico-químicas satisfatórias, tornando-se promissor em comparação aos combustíveis fósseis para aplicação em processos térmicos como a combustão. Já as propriedades de bioenergia incluíram a densidade bioenergética ($7,78 \text{ GJ m}^{-3}$), o índice de valor combustível ($2,59 \text{ GJ m}^{-3}$), a equivalência em combustível fóssil (V_{eq}) e o potencial de retenção de CO_2 (PR_{CO_2}). Os resultados de V_{eq} e PR_{CO_2} , foram comparados aos dos combustíveis fósseis (petróleo, óleo diesel, óleo combustível e gasolina), apresentando maiores valores de equivalência com a gasolina, ou seja, de $238,58 \text{ L}$ (V_{eq}) e $940,00 \text{ L}$ (PR_{CO_2}). Logo, há uma satisfatória redução de emissões de CO_2 pela biomassa RC, tanto em comparação aos combustíveis fósseis, quanto em comparação a biomassas referenciais (as quais apresentaram menores valores dos parâmetros citados). Por fim, foi realizado o estudo da decomposição térmica do RC por meio de experimentos de termogravimetria em atmosfera oxidante para razões de aquecimento de 10 , 15 e $25^\circ\text{C min}^{-1}$. A partir dos resultados de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram determinadas as etapas de degradação do RC no processo de combustão, classificadas como umidade ($25 - 150^\circ\text{C}$), pirólise oxidativa ($150 - 390^\circ\text{C}$) e combustão ($390 - 650^\circ\text{C}$), além das temperaturas características do processo: de ignição ($247,8 - 261,6^\circ\text{C}$), pico ($281,2 - 296,3^\circ\text{C}$) e Burnout ($639,6 - 713,6^\circ\text{C}$). A biomassa RC demonstrou ser uma fonte renovável promissora para a produção de bioenergia, mostrando-se altamente atraente de acordo com os parâmetros físico-químicos, bioenergéticos e o comportamento da combustão obtidos. O RC revelou um desempenho favorável e satisfatório de queima, fornecendo informações úteis para a aplicação em grande escala, como por exemplo, o planejamento e controle de usinas de energia a partir de biomassas, contribuindo como fonte sustentável e renovável de energia.

Palavras-chave: energia renovável; indicadores bioenergéticos; parâmetros de combustão; resíduo de cervejaria; termogravimetria.

ABSTRACT

The use of biomass as a renewable energy source is a viable alternative to replacing fossil fuels, being able to reduce environmental impacts, and meeting the country's strong energy demand. This work aims to investigate the bioenergetic potential of Brewery Waste (RC) through their physicochemical properties, bioenergetic parameters, and the combustion of this biomass by thermogravimetry. The physicochemical properties showed an apparent density of 436.3 kg m^{-3} and immediate analysis with volatile matter contents of 80.5%, fixed carbon of 16.5%, ash of 3.0%, and moisture of 2.4%. For the ultimate analysis (theoretical and experimental), maximum levels of C of 48.0%, H of 6.8%, O of 42.9%, N of 4.2%, and S of 0.7% were found. The chemical analysis resulted in cellulose contents of 37.6%, hemicellulose of 29.4%, lignin of 13.5%, and extractives of 19.5%. The MEV analysis was used to assess the structural properties of biomass and ensure the particle diameter needed for the combustion process. The higher and lower calorific values were calculated by different empirical equations depending on the proximate and ultimate analyses, with values between 17.5 and 21.0 MJ kg^{-1} and 17.3 and 18.3 MJ kg^{-1} , respectively. Thus, RC has satisfactory physicochemical characteristics compared with fossil fuels for application in thermal processes such as combustion. Bioenergy properties included bioenergy density (7.78 GJ m^{-3}), fuel value index (2.59 GJ m^{-3}), fossil fuel equivalence (V_{eq}), and CO_2 retention potential (PR_{CO_2}). The results of V_{eq} and PR_{CO_2} were compared to those of fossil fuels (petroleum, diesel oil, fuel oil, and gasoline), showing higher equivalence values with gasoline, i.e., $238.58 \text{ L } (V_{\text{eq}})$ and $940.00 \text{ L } (\text{PR}_{\text{CO}_2})$. Therefore, there is a satisfactory reduction in CO_2 emissions by RC biomass compared with fossil fuels and reference biomasses (which presented lower values for the above parameters). Finally, the study of the thermal decomposition of RC was carried out through thermogravimetry experiments in an oxidizing atmosphere for heating rates of 10 , 15 , and $25^\circ\text{C min}^{-1}$. From the thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) results, the steps of RC degradation in the combustion process were determined, classified as moisture ($25 - 150^\circ\text{C}$), oxidative pyrolysis ($150 - 390^\circ\text{C}$), and combustion ($390 - 650^\circ\text{C}$), in addition to the characteristic process temperatures: ignition ($247.8 - 261.6^\circ\text{C}$), peak ($281.2 - 296.3^\circ\text{C}$) and Burnout ($639.6 - 713, 6^\circ\text{C}$). The RC biomass appeared as a promising renewable source to produce bioenergy, highly attractive according to physicochemical, bioenergetic parameters and combustion behavior obtained. The RC revealed a favorable and satisfactory burning performance, providing helpful information for large-scale application, like an example, in the planning and control of power plants from biomass, contributing as a sustainable and renewable source of energy.

Keywords: renewable energy; bioenergy indicators; combustion parameters; brewery waste; thermogravimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oferta Interna de Energia no Brasil em (a) 2014 e (b) 2020.....	18
Figura 2 - Processos de conversão energética de biomassas.....	21
Figura 3 – Processo completo da combustão de biomassas.....	22
Figura 4 – Regiões de perda de massa durante o processo de combustão	24
Figura 5 - Curvas TG/DTG de bagaço de cana-de-açúcar	25
Figura 6 - RC após a preparação	26
Figura 7 – Temperatura de ignição do resíduo da semente de guaraná por meio do método da intersecção	36
Figura 8 - Análises de MEV do RC.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para as equações de Ghugare; Tiwary; Tambe (2014).....	29
Tabela 2 – Equações utilizadas para o cálculo da análise elementar teórica	30
Tabela 3 – Faixas de validação das correlações.....	30
Tabela 4 – Faixas de validação para o cálculo da composição química.....	31
Tabela 5 – Equações para cálculo do PCS a partir da análise imediata.....	32
Tabela 6 - Equações para cálculo do PCS a partir da análise elementar	32
Tabela 7 - Propriedades dos combustíveis fósseis	34
Tabela 8 - Densidade aparente do RC e de diferentes biomassas da literatura	38
Tabela 9 – Composição imediata do RC e de diferentes biomassas da literatura	39
Tabela 10 - Valores de enxofre da literatura	41
Tabela 11 – Análise elementar teórica do RC	41
Tabela 12 - Composição elementar de diversas biomassas	42
Tabela 13 - Análise química de diferentes biomassas da literatura	44
Tabela 14 - Resultados do cálculo de PCS para o RC	45
Tabela 15 - Resultados do cálculo de PCI para o RC	45
Tabela 16 - Poderes caloríficos de biomassas semelhantes ao RC	46
Tabela 17 - Parâmetros bioenergéticos do RC.....	48
Tabela 18 - Faixas de temperatura e perda de massa do RC para as três razões de aquecimento	54
Tabela 19 – Temperaturas características da combustão do RC	57
Tabela 20 - Resumo de trabalhos da literatura sobre combustão de resíduos agroindustriais.....	68
Tabela 21 - Dados de caracterização físico-química de diferentes carvões e biomassas da literatura	69
Tabela 22 – Parâmetros bioenergéticos de diferentes biomassas	70

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Equivalência em combustíveis fósseis de biomassas da literatura ¹	49
Gráfico 2 - Potencial de retenção de CO ₂ de biomassas da literatura ¹	50
Gráfico 3 - Curva TG do RC para as razões de aquecimento 10, 15 e 25°C min ⁻¹ ...	51
Gráfico 4 - Curva DTG do RC para as razões de aquecimento 10, 15 e 25°C min ⁻¹ .	51
Gráfico 5 - Parâmetros da decomposição térmica do RC para 10°C/min	53
Gráfico 6 - Parâmetros da decomposição térmica do RC para 15°C/min	53
Gráfico 7 - Parâmetros da decomposição térmica do RC para 25°C/min	54
Gráfico 8 - T _{ig} para razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ do RC	55
Gráfico 9 - T _{ig} para razão de aquecimento de 15°C min ⁻¹ do RC	56
Gráfico 10 - T _{ig} para razão de aquecimento de 25°C min ⁻¹ do RC	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b.s.	base seca
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
DTG	Termogravimetria derivada
l.u.c.	livre de umidade e cinzas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
RC	Resíduo de Cervejaria
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica ou analisador termogravimétrico
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
%m/m	porcentagem em massa

LISTA DE SÍMBOLOS

CO ₂	Dióxido de Carbono ou Gás Carbônico
CH ₄	Metano
NO	Óxido de Nitrogênio
C	Carbono
H ₂ O	Água
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
N	Nitrogênio
CZ	Cinzas
H ₂	Gás Hidrogênio
CO	Óxido de Carbono
N ₂	Gás Nitrogênio
C _x H _y O _z	Forma geral da biomassa
O ₂	Gás Oxigênio
T _{ig}	Temperatura de ignição
T _p	Temperatura de pico
T _b	Temperatura de <i>Burnout</i>
ρ _{ap}	Densidade Aparente
U	Umidade
MV	Matéria Volátil
CF	Carbono Fixo
S	Enxofre
Cel	Celulose
Lig	Lignina
Hem	Hemicelulose
Ext	Extrativos
ρ _{bio}	Densidade bioenergética
VC	Índice de valor combustível
V _{eq}	Volume de combustível fóssil equivalente
PR _{CO2}	Potencial de retenção de CO ₂
F	Fator de emissão

dm/dt	Derivada da massa em função do tempo
SiO ₂	Dióxido de Silício
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
CaO	Óxido de Cálcio
K ₂ O	Óxido de Potássio
NO _x	Óxido de Nitrogênio
SO _x	Óxido de Enxofre
AI	Análise Imediata
AE	Análise Elementar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	Matriz energética	18
3.2	Biomassa para fins energéticos	19
3.3	Processos de conversão de biomassa	20
3.4	Termogravimetria	23
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	26
4.1	Preparação da biomassa	26
4.2	Caracterização físico-química e morfológica da biomassa	26
4.2.1	Análises experimentais	27
4.2.1.1	Densidade aparente	27
4.2.1.2	Análise imediata	27
4.2.1.3	Análise elementar	28
4.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	29
4.2.2	Análises teóricas	29
4.2.2.1	Análise elementar	29
4.2.2.2	Análise química	31
4.2.2.3	Poder calorífico	31
4.3	Propriedades combustíveis da biomassa	33
4.3.1	Densidade bioenergética	33
4.3.2	Índice de valor combustível	33
4.3.3	Equivalência de Combustível Fóssil	33
4.3.4	Potencial de retenção de CO ₂	34
4.4	Decomposição térmica	34
4.4.1	Termogravimetria	34
4.4.2	Análise de dados	35
5	RESULTADOS	38
5.1	Caracterização da biomassa	38

5.1.1	Densidade aparente	38
5.1.2	Análise imediata	39
5.1.3	Análise elementar	41
5.1.4	Análise química	43
5.1.5	Poder calorífico	44
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura	46
5.2	Propriedades combustíveis da biomassa	48
5.3	Termogravimetria	50
5.3.1	Comportamento da decomposição térmica	50
5.3.2	Temperaturas características da combustão	55
6	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICE A – Revisões de dados da literatura	67

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 50% da energia consumida no Brasil e 80% da energia consumida mundialmente provém de fontes não renováveis, que compreendem o petróleo, gás natural, carvão mineral e derivados (LOPES, 2016; VIEIRA 2012). A demanda acentuada por energia, resultante do aquecimento econômico e da busca por qualidade de vida, causa a potencial escassez destes combustíveis fósseis, provocando grande ameaça ao meio ambiente e consequentes danos à saúde da humanidade. Além disso, ao serem utilizados, podem emitir gases contribuintes ao efeito estufa, como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido de nitrogênio (NO), entre outros, intensificando o aquecimento global (ALMEIDA, 2008; LIRA, SILVA, ANDERSEN, 2014; RIBEIRO; 2017).

Os fatores mencionados desencadeiam o interesse e a busca por fontes de energia renováveis, como estratégia para a redução de impactos ambientais e o suprimento da demanda energética, sendo a utilização de resíduos sólidos uma fonte atrativa para a substituição de fontes não renováveis de energia (BORTOLUZZI, 2019; VIEIRA, 2012). Segundo o Ministério de Minas e Energia (2021), o Brasil tem se destacado no cenário energético mundial devido seu potencial de 48,4% de produção de energia alternativa renovável, tais como, energia eólica, solar, hidráulica e de biomassas, em comparação com a média mundial de apenas 14,9%.

A biomassa é uma fonte sustentável de energia, proveniente de origem animal ou vegetal, que vem ganhando destaque devido ao alto teor de carbono (C) em sua composição para a produção de biocombustíveis sólidos, líquidos ou gasosos (RIBEIRO, 2017; UFSC *et al.*, 2010). O uso de biomassas torna-se atraente devido à sua neutralidade quanto à emissão de CO₂, uma vez que, todo o CO₂ liberado durante a sua queima para a atmosfera é reciclado pelas plantas através do processo de fotossíntese (ALMEIDA, 2008; MARCHESE, 2019).

Os resíduos agroindustriais são produzidos em grandes quantidades, sendo seu descarte no meio ambiente prejudicial ao ecossistema, devido sua alta carga de matéria orgânica, uma vez que pode haver a contaminação de solos e águas subterrâneas (MATHIAS, MELLO, SERVULO, 2014). A utilização destes resíduos torna-se uma opção estratégica para o setor produtivo devido sua diversidade e ampla disponibilidade, visto que auxilia no aumento da eficiência energética e na redução da

poluição, uma vez que promove uma gestão adequada e sustentável para estes resíduos (UFSC *et al.*, 2010).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos dispõe que “poderão ser utilizadas tecnologias visando à recuperação energética dos resíduos sólidos, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental” (BRASIL, 2010). Dentre as tecnologias para o aproveitamento energético de biomassas residuais, estão os processos de conversão: físico-químicos, bioquímicos e termoquímicos (VIEIRA *et al.*, 2015). Estes processos permitem caracterizar as biomassas e transformá-las diretamente em calor ou em outros produtos de valor agregado, como os biocombustíveis (LIRA, SILVA, ANDERSEN, 2014; RIBEIRO, 2017).

Os processos de conversão térmica incluem combustão, pirólise e gaseificação, sendo o produto obtido a maior diferença dentre estes processos. Estes métodos são eficazes para a recuperação energética de resíduos sólidos, por possuírem capacidade de decomposição e tempo de reação mais curtos, além de minimizar os impactos ambientais (ALVES *et al.*, 2020a; BRASIL, 2010).

A combustão é o processo de queima da biomassa na presença de ar ou oxigênio, que envolve múltiplas reações simultâneas, resultando em grandes quantidades de energia, além de CO₂ e água (ALVES *et al.*, 2020c, ALVES *et al.*, 2020b; RIBEIRO, 2017). Este processo tem sido usualmente estudado pela análise termogravimétrica (TGA) para a avaliação do potencial energético de biomassas. Por meio da determinação da massa da amostra em função do tempo ou temperatura, é possível obter fatores como a reatividade e as temperaturas de decomposição da amostra, sendo elas temperatura de ignição, pico e *Burnout* (ÁVILA, 2018; BARBIERI, 2013).

De acordo com o exposto, a motivação deste trabalho é o estudo do potencial energético de um Resíduo de Cervejaria (RC) por meio de sua caracterização e combustão utilizando análise termogravimétrica. As análises de caracterização, experimentais e teóricas, incluíram diversas análises físico-químicas, morfológicas e de propriedades combustíveis da biomassa. Os experimentos de termogravimetria foram realizados em atmosfera oxidante, para três diferentes razões de aquecimento, a fim de se determinar os parâmetros característicos do processo de combustão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a caracterização e a decomposição térmica em meio oxidante por termogravimetria, do resíduo agroindustrial de cervejaria, visando seu aproveitamento na geração de energia renovável.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho, podem ser elencados:

- ✓ Caracterização da biomassa pelas seguintes técnicas:
 - Densidade Aparente;
 - Análise Imediata (umidade, matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo);
 - Análise Elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio);
 - Análise Química (celulose, hemicelulose, lignina, extrativos);
 - Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI);
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

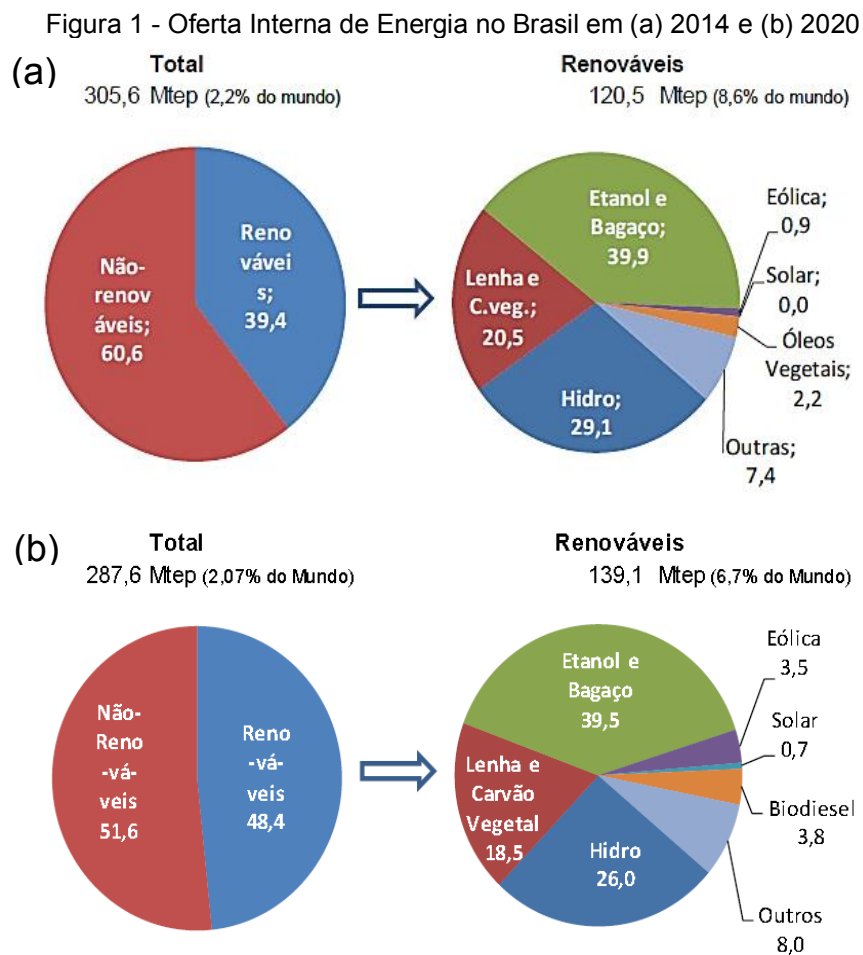
- ✓ Estudo das propriedades combustíveis da biomassa:
 - Densidade bioenergética;
 - Índice de valor combustível;
 - Equivalência de combustível fóssil;
 - Potencial de retenção de CO₂.

- ✓ Realização de experimentos de termogravimetria em atmosfera oxidante, nas razões de aquecimento de 10, 15 e 25°C min⁻¹, para avaliar:
 - A decomposição térmica da biomassa, caracterizando as suas etapas de perda de umidade, pirólise oxidativa e combustão;
 - As temperaturas características do processo de combustão (pico, ignição e *Burnout*);
 - Os melhores parâmetros para queima do resíduo, visando seu uso na geração de energia renovável.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Matriz energética

Atualmente, o uso de recursos renováveis tem crescido significativamente como alternativa sustentável para diminuir a dependência e os danos ambientais causados pelo uso contínuo e predatório de combustíveis fósseis. Conforme apontam os dados referentes às Resenhas Energéticas Brasileiras de 2014 (Figura 1a) e de 2020 (Figura 1b), os recursos não-renováveis, como petróleo, gás natural e carvão mineral, tiveram uma redução de utilização de 60,6% para 51,6% neste período. Já as energias renováveis, que incluem as energias hidráulica, eólica e solar, e biomassas e resíduos, apresentaram juntas um aumento de 39,4% para 48,4% (MME, 2015, 2019).



Fonte: Adaptado de Ministério de Minas e Energia (2015, 2021).

Dentre as fontes renováveis, percebe-se um recuo na utilização de etanol e bagaço de cana-de-açúcar, lenha e carvão vegetal e energia hidráulica. Em contrapartida, há crescimento na utilização de recursos solares, de óleos vegetais (ou biodiesel) e renováveis, apresentando um forte incremento na utilização de fontes eólicas para a geração de energia (MME, 2021).

3.2 Biomassa para fins energéticos

O termo biomassa refere-se a todo material orgânico de origem vegetal ou animal, proveniente de culturas agrícolas e seus resíduos, resíduos urbanos e de setores industriais (LOPES, 2016; VIEIRA, 2012). Os principais constituintes de uma biomassa são carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N), dispostos majoritariamente em celulose (40-60%), hemicelulose (20-40%), lignina (10-25%) e outros extrativos (3-10%) na biomassa seca (LOPES, 2016).

A biomassa tem sido considerada um potencial recurso energético alternativo aos combustíveis fósseis, pois, além de apresentar grande disponibilidade, fornece energia em diversas formas, como combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (LOPES, 2016; MENA, 2014). Esta energia é proveniente do seu processo de fotossíntese, através da captura de CO₂ presente na atmosfera e do armazenamento de energia solar nas ligações químicas de seus componentes (VIEIRA, 2012).

Além disso, biomassas sólidas residuais representam bilhões de toneladas por ano, desencadeando preocupações em relação ao espaço para disposição das mesmas e impactos ambientais que podem causar, fazendo-se necessário a busca por soluções viáveis e econômicas de uso (CORDEIRO, 2011; VIEIRA *et al.*, 2015).

Por este motivo e devido sua alta capacidade para a diversificação da matriz energética e consequente redução da dependência de combustíveis fósseis para a geração de energia, torna-se necessário aprofundar os estudos relacionados a diferentes biomassas (ANEEL, 2011). Neste contexto, podem ser encontrados vários estudos na literatura que avaliam o potencial de biomassas, em especial de resíduos industriais, na geração de energia renovável. Neste trabalho, optou-se por estudar um resíduo agroindustrial abundante da região sul do país: o resíduo da fabricação de cerveja.

No Brasil, o mercado de cervejarias e microcervejarias tem crescido expressivamente, uma vez que o país é o terceiro país com maior consumo de cerveja no mundo, ficando atrás apenas de China e Estados Unidos. Em consequência deste crescimento, aumenta-se também a geração de resíduos deste processo (BRAEKEN; VAN DER BRUGGEN; VANDECASTEELE, 2004; MARCUSSO; MÜLLER, 2018).

O bagaço de malte de cevada é o principal subproduto do processo cervejeiro, sendo composto majoritariamente de restos de casca e polpa de malte e em menores quantias de grão de arroz, milho e trigo. Ele é formado pela parte sólida obtida após a etapa de mostura e esgotamento dos grãos de malte moídos antes da fervura (CORDEIRO, 2011; MATHIAS; MELLO; SERVULO, 2014; VIEIRA, BRAZ, 2009).

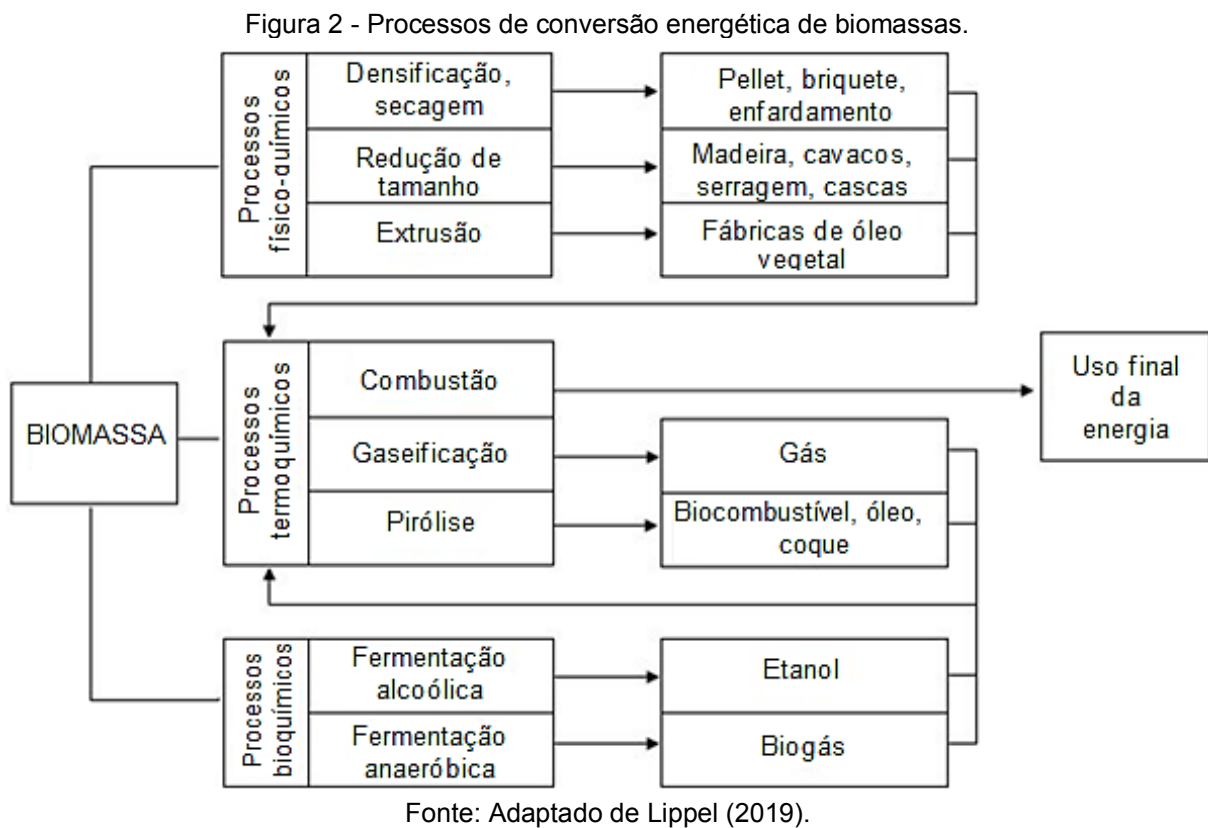
Este resíduo constitui cerca de 85% do total dos resíduos sólidos gerados no processo, no qual, a cada hectolitro de cerveja produzida gera-se de 14 a 20 kg de bagaço de malte de cevada (CORDEIRO, 2011). Sua composição é fibrosa (70% em massa seca) e proteica (15-25% em massa seca), apresentando também lipídeos, minerais, vitaminas e aminoácidos, tendo, portanto, elevado valor nutricional (MATHIAS; MELLO; SERVULO, 2014). É comumente utilizado para alimentação e nutrição animal, material adsorvente em tratamentos químicos, produção de carvão vegetal, produção de energia por queima direta e de biogás por fermentação anaeróbia (MATHIAS; MELLO; SERVULO, 2014; VIEIRA; BRAZ, 2009).

3.3 Processos de conversão de biomassa

Diversos processos de conversão podem ser aplicados às biomassas com o intuito de aproveitar seu conteúdo energético, tais como processos termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos, conforme mostrado na Figura 2 (MENA, 2014; UFSC *et al.*, 2010). A escolha do processo mais adequado é realizada analisando-se fatores como: tipo e quantidade de biomassa disponível, condições do processo (temperatura, pressão, gás de alimentação, etc.) e a forma de energia desejada (LI, KHANAL, 2016; LOPES, 2016).

Os processos termoquímicos envolvem os processos de combustão, pirólise e gaseificação, os quais utilizam a degradação térmica da biomassa para obtenção de produtos químicos como os combustíveis sólidos, líquidos e gasosos não condensáveis (MENA, 2014).

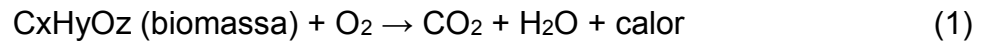
A gaseificação é o processo de oxidação parcial de uma substância líquida ou sólida a base de carbono em um combustível gasoso, que ocorre em temperaturas entre 800 e 1000°C. O gás formado é composto por CO, CO₂, H₂, N₂ e CH₄ e pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de eletricidade, calor e produtos químicos como hidrogênio, amônia, gás de síntese e metanol (DOMENICO *et al.*, 2018; LORA *et al.*, 2012).



A pirólise é um processo endotérmico que ocorre quando uma substância recebe uma fonte externa de calor na ausência de oxigênio. Conforme as condições de processo, pode-se obter diferentes produtos. A fração sólida é composta por cinzas (CZ) e carbono, podendo ser utilizada para a fabricação de carvão vegetal. Os gases produzidos contêm gás hidrogênio (H₂), óxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos leves. A parte líquida recebe o nome de bio-óleo, uma mistura complexa de compostos aromáticos e alifáticos que possui alto valor agregado (ALMEIDA, 2008; LORA *et al.*, 2012).

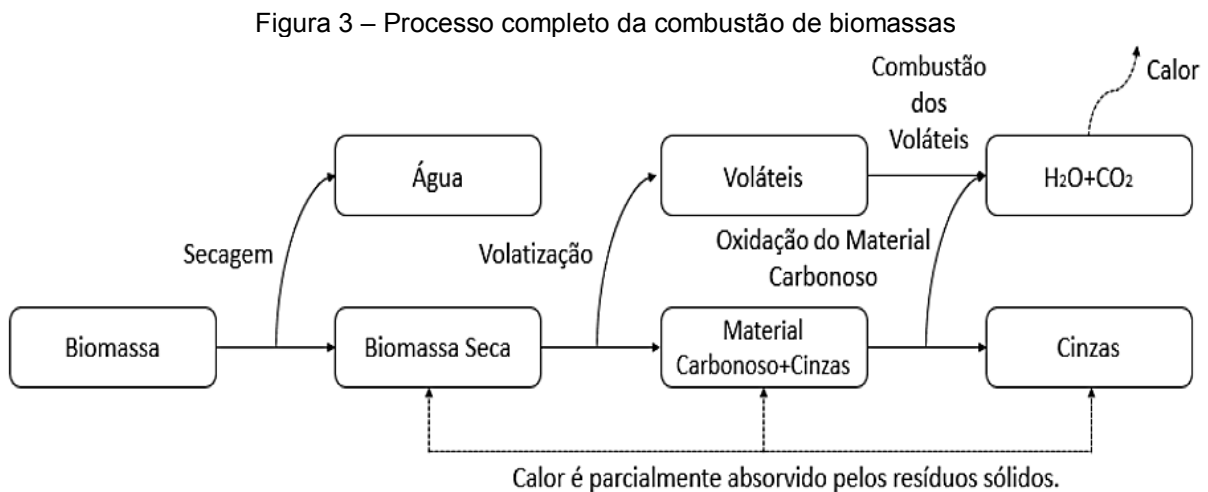
Já a combustão é o processo termoquímico caracterizado pela oxidação completa de uma substância, composta por carbono e hidrogênio, que ocorre em temperaturas entre 850 e 1200°C. A combustão completa tem como produtos CO₂,

água e liberação de calor (LOPES, 2016), conforme a reação química apresentada pela Equação (1) a seguir.



A combustão é um dos mais antigos processos para a obtenção de energia por meio do uso de biomassas, sendo responsável por cerca de 97% da bioenergia mundial. Seu uso se dá em meios de transporte, usinas termelétricas, processos industriais, geradores, etc. (LIRA; SILVA; ANDERSEN, 2014; LOPES, 2016).

O processo completo de combustão consiste em sucessivas reações homogêneas e heterogêneas, ocorrendo juntamente com transferências de calor e de massa, nas quais o carbono (C) e o hidrogênio (H) da biomassa reagem com o oxigênio (O₂), formando dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e liberando calor, em uma sequência de etapas mostradas na Figura 3 (LI, J. *et al.*, 2016).



Fonte: Adaptado de LI *et al.*, 2016.

Além disso, o processo possui um ciclo sustentável, uma vez que grande parte do CO₂ liberado na combustão é absorvido pela biomassa durante seu crescimento por meio de seu processo de fotossíntese (RIBEIRO, 2017). Os produtos minoritários, monóxido de carbono, metano e dióxido de enxofre, dependem da composição química da biomassa e da quantidade de oxigênio fornecido. O nitrogênio do ar não participa da combustão e é o responsável pela formação dos óxidos de nitrogênio (LIRA; SILVA; ANDERSEN, 2014).

3.4 Termogravimetria

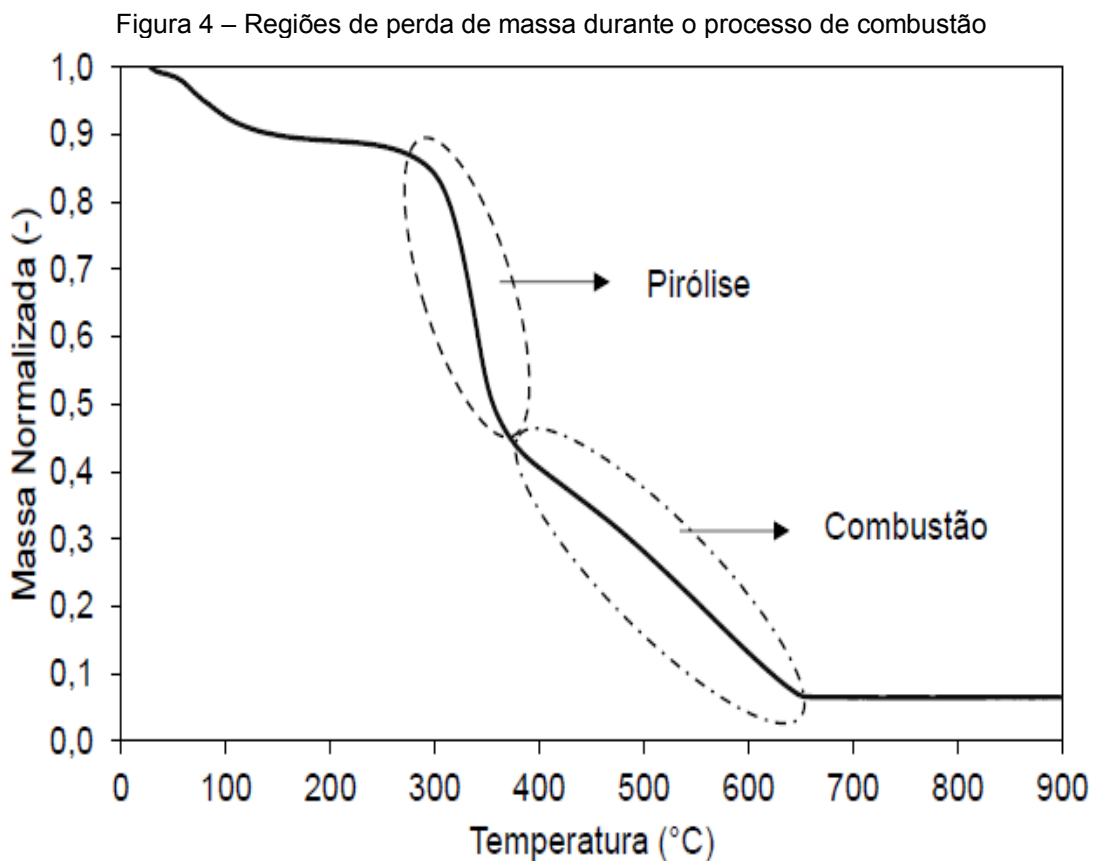
A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica muito utilizada para se estudar a decomposição térmica de uma biomassa em ambientes oxidantes e inertes. A partir desta análise obtêm-se curvas de termogravimetria (TG) que determinam a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, quando submetida à atmosfera e taxas de aquecimento controladas (MENA, 2014; RIBEIRO, 2017). Já a termogravimetria derivada (DTG) fornece curvas correspondentes à primeira derivada da curva termogravimétrica e indicam os picos de perda de massa (RIBEIRO, 2017).

Diversos estudos tem sido realizados para a avaliação da decomposição térmica de biomassas a partir da termogravimetria. A Tabela 20 (Apêndice A) mostra as biomassas e condições experimentais aplicadas em alguns trabalhos publicados nos últimos anos. As condições ótimas para o processo, como temperatura, tamanho de partícula, razão de aquecimento e o tipo de atmosfera utilizada, devem ser definidas para garantir uma melhor transferência de massa e calor do processo sem que haja influência na decomposição dos materiais (MENA, 2014).

O tamanho de partícula adequado, geralmente até 300 μm , apresenta aquecimento uniforme devido sua maior área de contato (CORDEIRO, 2011). O tipo de atmosfera também é fundamental, pois o gás empregado pode reagir de maneira diferente com cada amostra, causando reações secundárias e influenciando no rendimento dos produtos. Já a razão de aquecimento e temperatura do processo, não devem exceder $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e 1000°C , pois altas razões de aquecimento fazem com que a diferença de temperatura entre o equipamento e a amostra interfira na transferência de calor. Ainda, é essencial que o processo seja feito em diferentes razões de aquecimento, visto que menores razões necessitam maiores tempos de reação, interferindo nas taxas máximas de perda de massa da amostra (LOPES, 2016; MENA, 2014).

Durante o processo de degradação térmica no TGA, especificamente da combustão, verificam-se três importantes regiões de perda de massa, conforme mostrado na Figura 4. Na primeira etapa, acontece a liberação da umidade da amostra quando a mesma atinge temperaturas próximas a 100°C . A segunda etapa, denominada pirólise oxidativa, é caracterizada pela volatilização dos compostos

presentes na biomassa e pela formação de gases e material carbonoso. Ela ocorre em temperaturas entre 150°C e 300°C e é responsável pela decomposição da hemicelulose e celulose da biomassa (CORDEIRO, 2011; LOPES, 2016; UFSC *et al.*, 2010). Por fim, acontece de fato a combustão, onde são liberados gases condensáveis e não condensáveis por meio da oxidação do sólido carbonoso. Esse processo geralmente ocorre em altas temperaturas (850°C a 1200°C) e pressão atmosférica.

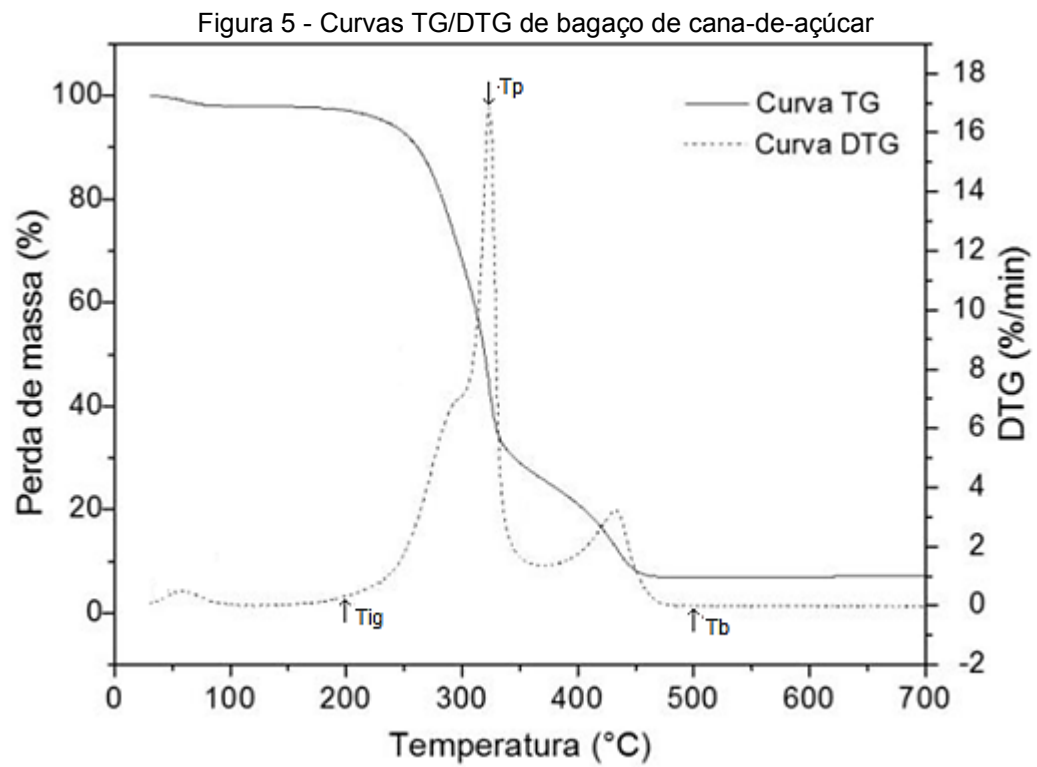


Fonte: Lopes (2016).

As curvas de TG e DTG para a combustão também permitem estudar a estabilidade e os parâmetros térmicos das biomassas, como as temperaturas de ignição, de pico e de *Burnout* (Figura 5) (ALVES *et al.*, 2020b; MENA, 2014; RIBEIRO, 2017).

A temperatura de ignição (T_{ig}) corresponde à temperatura mínima necessária para que se inicie a queima espontânea da biomassa e está ligada a armazenagem segura destes materiais. A temperatura de pico (T_p) é a temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima, indicando a combustibilidade e reatividade da amostra. Por fim, a temperatura de *Burnout* (T_b) indica a temperatura final do processo, ou seja,

a combustão completa da biomassa (LOPES, 2016; RIBEIRO, 2017; UFSC *et al.*, 2010).



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2017).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Preparação da biomassa

Neste estudo a biomassa utilizada foi o Resíduo de Cervejaria, também conhecido por bagaço de malte de cevada, fornecido pela empresa cervejeira Schaf Bier situada no município de Francisco Beltrão – Paraná. Este resíduo foi previamente preparado em trabalho anterior (MARCHESE, 2019).

Conforme recebida, a biomassa foi seca em estufa à 105°C por 24 h e moída em moinho analítico (*Quimis*, Brasil). Após, a amostra foi peneirada em peneiras padronizadas da série *Tyler* para obter partículas inferiores a 300 µm de diâmetro e armazenada em atmosfera inerte. Na Figura 6 é mostrada a biomassa RC pronta para utilização.

Figura 6 - RC após a preparação



Fonte: Adaptado de Marchese (2019).

4.2 Caracterização físico-química e morfológica da biomassa

Para que se tenha uma boa avaliação do potencial de uma biomassa como fonte alternativa de energia, faz-se necessário o estudo de suas propriedades físico-químicas, termoquímicas e estruturais, as quais influenciam o rendimento e as características dos produtos gerados no processo de degradação térmica (LIRA;

SILVA; ANDERSEN, 2014; MENA, 2014; VIEIRA, A. C., 2012). Neste trabalho foram realizadas análises de caracterização experimentais e teóricas calculadas a partir de correlações na literatura, detalhadas na sequência.

4.2.1 Análises experimentais

4.2.1.1 Densidade aparente

A densidade aparente ou massa específica aparente (ρ_{ap}) é a massa média de um sólido por volume, considerando que não haja poros entre as moléculas que o compõe. A ρ_{ap} do RC foi medida experimentalmente, em triplicata, de acordo com o protocolo padrão ASTM E873-82 (2019), com adaptações, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Florianópolis. Utilizando uma proveta graduada, pesou-se uma determinada quantidade de amostra, correspondente à um volume de amostra de 1 cm³. Ao final do experimento, a densidade aparente foi calculada de acordo com a Equação (2).

$$\rho_{ap}[\text{kg m}^{-3}] = \frac{\text{massa da proveta e amostra} - \text{massa da proveta}}{\text{volume da proveta}} \quad (2)$$

4.2.1.2 Análise imediata

O estudo da análise imediata (AI) define os teores de umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) de uma amostra sólida. A análise imediata da biomassa de RC foi previamente realizada por Marchese (2019), utilizando-se um forno mufla (*Zezipaq*, Brasil) e seguindo as metodologias padrões: CEN/TS 14774-1 (2004) para teor de umidade, CEN/TS 14775 (2004) para teor de cinzas e CEN/TS 15148 (2005) para o teor de matéria volátil. Ao final, foram calculadas as frações correspondentes em porcentagem de massa (%m/m), conforme as equações que se encontram no trabalho supracitado, onde os teores de CZ, MV e CF foram apresentados em base seca (b.s.).

Neste trabalho, realizou-se ainda o cálculo do índice de reatividade ou combustibilidade da biomassa, dado pela Equação (3).

$$\text{Índice de reatividade} = \frac{MV}{CF} \quad (3)$$

4.2.1.3 Análise elementar

A análise elementar (AE) compreende os teores de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) de uma biomassa. Neste estudo, os teores de C, H e N foram quantificados em um analisador elementar CHNS/O (*PerkinElmer*, Brasil) na Central de Análises do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Florianópolis. Para tanto, uma amostra de RC foi submetida à combustão completa em um forno de alta temperatura para análise CHN, em que os gases gerados durante este processo foram medidos e separados por cromatografia gasosa e realizada posterior detecção dos gases por detector de condutividade térmica.

Para a determinação do teor de S do RC, foram utilizados valores teóricos da literatura, sendo considerado para este estudo a média dos valores encontrados (BORÉL, 2018; CELAYA; LADE; GOLDFARB, 2015; MAHMOOD *et al.*, 2012).

O teor de oxigênio foi encontrado por diferença, de acordo com a Equação (4), onde os parâmetros utilizados são dados em porcentagem mássica (%m/m) e base seca (b.s.).

$$O = 100 - C - H - N - S - CZ \quad (4)$$

Por fim, definiu-se as razões molares atômicas de H/C e O/C, utilizando as massas molares dos compostos: C (12 g mol⁻¹), H (1 g mol⁻¹) e O (16 g mol⁻¹), conforme as Equações (5) e (6) descritas abaixo.

$$H/C = \frac{H/1}{C/12} \quad (5)$$

$$O/C = \frac{O/16}{C/12} \quad (6)$$

4.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite estudar a estrutura superficial, a distribuição dos poros e os elementos químicos presentes em uma amostra. Esta análise é realizada por meio da determinação da morfologia da biomassa antes e após um processo termoquímico (MENA, 2014).

A MEV foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura EVO MA 15, no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM, da UTFPR Campus Curitiba com energia de 20 keV. Para tanto, a amostra de RC foi pulverizada na superfície de um porta-amostra de alumínio (*stub* de 12mm) contendo uma fita de carbono dupla face. Na sequência, a biomassa foi recoberta com pó de ouro para auxiliar na condutividade da análise.

4.2.2 Análises teóricas

4.2.2.1 Análise elementar

A análise elementar é geralmente feita utilizando equipamentos caros e por técnicos treinados, enquanto a análise imediata é realizada por instrumentos mais acessíveis e de fácil manuseio. Por esta razão, diversos autores, incluindo Ghugare, Tiwary, Tambe (2014), Parikh, Channiwala, Ghosal (2007) e Shen *et al.* (2010), propuseram correlações empíricas para o cálculo da análise elementar a partir dos teores de CF, MV e CZ, conforme as equações dispostas nas Tabelas 1 e 2. Todos os teores da análise elementar foram calculados em %m/m e b.s.

Tabela 1 – Parâmetros para as equações de Ghugare; Tiwary; Tambe (2014)

<u>Parâmetros de Ghugare; Tiwary; Tambe (2014)</u>	
$x = \frac{2 * CF - 94,64}{84,56}$	(7)
$y = \frac{2 * MV - 102,13}{87,33}$	(8)
$z = \frac{2 * CZ - 56,20}{56}$	(9)

Fonte: Autoria Própria (2020).

Tabela 2 – Equações utilizadas para o cálculo da análise elementar teórica

Referência	Equações	
Parikh; Channiwala; Ghosal (2007)	$C = 0,637 * CF + 0,455 * MV$	(10)
	$H = 0,052 * CF + 0,062 * MV$	(11)
	$O = 0,304 * CF + 0,476 * MV$	(12)
Shen et al. (2010)	$C = 0,635 * CF + 0,460 * MV - 0,095 * CZ$	(13)
	$H = 0,059 * CF + 0,060 * MV + 0,010 * CZ$	(14)
	$O = 0,340 * CF + 0,469 * MV - 0,023 * CZ$	(15)
Ghugare; Tiwary; Tambe (2014)	$C = 35,255 * \left(\begin{matrix} 0,1834 + 1,271 * x + 0,3891 * y \\ + 0,2564 * x^2 - 0,2873 * y^3 * z \end{matrix} \right) + 57,605$	(16)
	$H = 5,45 * \frac{(-x - z)}{(2,409 + y)} + 3,062425$	(17)
	$O = 24,87 * (0,2451 + 1,495 * y + 0,3608 * z + 0,8407 * x^3) + 27,19$	(18)

Fonte: Autoria Própria (2020)

Para que estas correlações possam ser utilizadas, é necessário que os parâmetros estejam nas faixas de validação apresentadas na Tabela 3. Além disso, para que os resultados obtidos sejam válidos, estes também devem estar nos intervalos apresentados a seguir, conforme será visto na Seção 5 de Resultados e Discussão.

Tabela 3 – Faixas de validação das correlações.

Parâmetro	Referências		
	Parikh; Channiwala; Ghosal (2007)	Shen et al. (2010)	Ghugare; Tiwary; Tambe (2014)
CF	4,70 – 38,40	9,20 – 32,79	5,04 – 89,60
MV	57,20 – 90,60	57,20 – 90,60	7,40 – 94,73
CZ	-	0,10 – 24,60	0,10 – 56,10
C	36,20 – 53,10	36,20 – 53,10	22,35 – 92,86
H	4,36 – 8,30	4,70 – 6,61	0,52 – 11,42
O	31,37 – 49,50	31,37 – 48,00	2,32 – 52,06
Desvio absoluto médio (%)	0,15 – 4,79	0,19 – 4,47	-

Fonte: Autoria Própria (2020).

4.2.2.2 Análise química

O estudo da análise química resulta em estimativas dos teores de celulose, lignina, hemicelulose e extrativos de uma biomassa. Por se tratar de uma análise complexa, Sheng e Azevedo (2002) propuseram correlações empíricas para a estimativa destes parâmetros (em %m/m), conforme as Equações (19) à (22) descritas abaixo. Para estes cálculos, são utilizadas as razões molares atômicas, definidas anteriormente no item 4.2.1.3. e o teor de MV da análise imediata (em %m/m e b.s.).

$$\begin{aligned} \text{Cel} = & -1019,07 + 293,810 * \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right) - 187,639 * \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)^2 + 65,1426 * \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right) \\ & - 19,3025 * \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)^2 + 21,7448 * \text{MV} - 0,132123 * (\text{MV})^2 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \text{Lig} = & 612,099 + 195,366 * \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right) - 156,535 * \left(\frac{\text{O}}{\text{C}}\right)^2 + 511,357 * \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right) \\ & - 177,025 * \left(\frac{\text{H}}{\text{C}}\right)^2 - 24,3224 * \text{MV} + 0,145306 * (\text{MV})^2 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\text{Hem} = \text{MV} - \text{Cel} - \text{Lig} \quad (21)$$

$$\text{Ext} = 100\% - \text{Cel} - \text{Lig} - \text{Hem} \quad (22)$$

Para a validação dos resultados obtidos por meio destas correlações, os parâmetros utilizados devem estar nas faixas de validação da Tabela 4 abaixo, o que poderá ser comprovado posteriormente na Seção 5.

Tabela 4 – Faixas de validação para o cálculo da composição química

Parâmetro	Faixa de Validação
O/C	0,56 – 0,83
H/C	1,26 – 1,69
MV [%]	73 – 86

Fonte: Sheng e Azevedo (2002).

4.2.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico fornece o conteúdo energético da biomassa, ou seja, a quantidade máxima de energia liberada na combustão completa, sendo dividido em poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS corresponde ao conteúdo total energético quando a biomassa é queimada na presença de ar e a

água gerada no processo está em sua forma condensada. Já o PCI determina a energia liberada no processo de queima à pressão constante, quando a água gerada no processo está na fase vapor, não contemplando o calor latente da água contida na biomassa (LOPES, 2016; MCKENDRY, 2002; MENA, 2014).

A partir dos resultados obtidos na análise imediata e elementar foi possível estimar teoricamente o valor do PCS do RC, por meio de várias correlações matemáticas descritas nas Tabelas 5 e 6. Este procedimento teve por intuito confirmar a acuracidade das diferentes correlações apresentadas na literatura para o cálculo do PCS. O PCI, por sua vez, foi calculado descontando o valor de H da média do PCS, conforme Equação 33.

Tabela 5 – Equações para cálculo do PCS a partir da análise imediata

Referências	Equações [MJ kg ⁻¹]
Jiménez; González, (1991)	$PCS = -10,81408 + 0,3133 * (CF + MV)$ (23)
Cordero <i>et al.</i> (2001)	$PCS = 0,3543 * CF + 0,1708 * MV$ (24)
Parikh; Channiwala; Ghosal (2005)	$PCS = 0,3536 * CF + 0,1559 * MV - 0,0078 * CZ$ (25)
Demirbas (1997)	$PCS = 0,312 * CF + 0,1534 * MV$ (26)
Sheng; Azevedo (2005)	$PCS = -3,0368 + 0,2218 * MV + 0,2601 * CF$ (27)

Fonte: Autoria Própria (2020)

Tabela 6 - Equações para cálculo do PCS a partir da análise elementar

Referência	Equações [MJ kg ⁻¹]
Sheng; Azevedo (2005)	$PCS = -1,3675 + 0,3137 * C + 0,7009 * H + 0,0318 * O$ (28)
Demirbas (1997)	$PCS = 0,335 * C + 1,423 * H - 0,154 * O - 0,145 * N$ (29)
Jenkins e Ebeling (1985) <i>apud.</i> Sheng; Azevedo (2005)	$PCS = -0,763 + 0,301 * C + 0,525 * H + 0,064 * O$ (30)
Annamalai; Sweeten; Ramalingam (1987)	$PCS = 0,3516 * C + 1,16225 * H - 0,1109 * O + 0,0628 * N + 0,10465 * S$ (31)
Tillman (1978) <i>apud.</i> Sheng; Azevedo (2005)	$PCS = 0,4373 * C - 1,6701$ (32)

Fonte: Autoria Própria (2020).

$$PCI [MJ kg^{-1}] = PCS - 0,2183 * H \quad (33)$$

4.3 Propriedades combustíveis da biomassa

Outra maneira de avaliar o aproveitamento da biomassa em processos termoquímicos é por meio do cálculo dos indicadores bioenergéticos. Estes indicadores agregam valores ao estudo do RC, fornecendo informações para sua utilização em processos bioenergéticos e em sistemas de combustão em grande escala (ALVES *et al.*, 2020b).

4.3.1 Densidade bioenergética

A densidade de bioenergia (ρ_{bio}) corresponde a quantidade total de energia liberada pela biomassa quando submetida à combustão completa, sendo calculada através da Equação (34).

$$\rho_{\text{bio}} [\text{GJ m}^{-3}] = \frac{\rho_{\text{ap}} * \text{PCI}}{1000} \quad (34)$$

4.3.2 Índice de valor combustível

O índice de valor combustível (VC) indica a inflamabilidade e geração de calor de uma biomassa, calculado a partir da Equação (35).

$$\text{VC} [\text{GJ m}^{-3}] = \frac{\rho_{\text{bio}}}{\text{CZ}} \quad (35)$$

4.3.3 Equivalência de Combustível Fóssil

Outra análise bastante importante quanto ao potencial energético de biomassas e as vantagens ambientais de seu uso, é o cálculo de equivalência de combustíveis fósseis, ou seja, a quantidade de combustível fóssil equivalente a 1,0 m³ de biomassa, capaz de gerar a mesma capacidade energética, conforme dado na Equação (36).

$$V_{eq}[L] = \frac{\rho_{bio}}{\rho_{cf}} \times 1000 \quad (36)$$

Onde V_{eq} é o volume de combustível fóssil equivalente e ρ_{cf} é a densidade de energia do combustível fóssil como mostra a Tabela 7, sendo realizado o cálculo de equivalência para cada combustível fóssil indicado.

Tabela 7 - Propriedades dos combustíveis fósseis		
Combustível	ρ_{cf} [GJ m ⁻³]	Fator de emissão
Fóssil		[kgCO ₂ L ⁻¹]
Petróleo	37,03	3,43
Combustível diesel	36,27	3,53
Óleo combustível	39,93	2,94
Gasolina	32,62	3,94

Fonte: SSE/SP (2006)

4.3.4 Potencial de retenção de CO₂

Por fim, foi estimada a massa de CO₂ que pode ser evitada de ser liberada na atmosfera pelos combustíveis fósseis supracitados, quando substituídos pelo RC. Para o cálculo do potencial de retenção de CO₂ (PR_{CO2}), foram utilizados os valores de V_{eq} e o fator de emissão (F) (dados na Tabela 7), conforme mostrado na Equação (37).

$$PR_{CO_2} [kg_{CO_2}] = F * V_{eq} \quad (37)$$

4.4 Decomposição térmica

4.4.1 Termogravimetria

Para o estudo da decomposição térmica do RC em atmosfera oxidante (combustão), foram realizados experimentos no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 (TA Instruments, EUA), pertencente à Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco. Uma vez que os parâmetros de processo afetam grandemente

o processo termoquímico de conversão, neste trabalho, as condições experimentais utilizadas foram definidas de acordo com diversos estudos da literatura apresentados na Tabela 20 do Apêndice A:

- ✓ Pressão atmosférica;
- ✓ Razões de aquecimento: 10, 15 e 25°C min⁻¹;
- ✓ Gás de arraste: ar atmosférico com fluxo de 100 mL min⁻¹;
- ✓ Massa inicial de biomassa RC: 10 ± 0,5 mg
- ✓ Temperatura de análise: ambiente até máxima de operação de 900°C.

O pequeno diâmetro de partícula (menor de 300 µm), a baixa quantidade de amostra e o alto fluxo de gás foram escolhidos com o objetivo de se eliminar as resistências à transferência de massa e calor durante os experimentos de combustão no TGA. Antes do início de todos os testes, realizou-se uma etapa de purga por um período de 30 min em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) para limpeza do forno. Todos os testes foram realizados em duplicata.

4.4.2 Análise de dados

Inicialmente, os dados de massa em função da temperatura (TG) e derivada da massa em função da temperatura (DTG, dm/dt) obtidos na análise termogravimétrica foram avaliados graficamente para a identificação dos eventos de pirólise oxidativa e combustão, utilizando-se o *software TA Universal Analysis*®. As curvas de DTG apresentaram alguns pequenos ruídos, sendo necessário aplicar a ferramenta *smoothing* do próprio *software* a fim de suavizá-los. Entre as possíveis causas para a ocorrência destes ruídos, pode-se citar a instabilidade da balança, devido ao fluxo de gás passante e à pequena quantidade de amostra, principalmente no final dos experimentos.

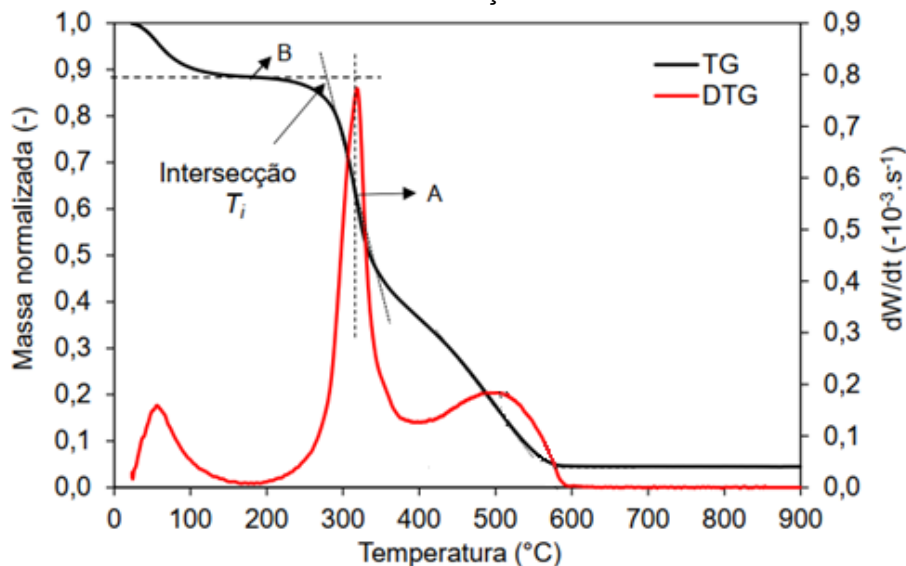
Utilizando os dados de TG/DTG, foram determinadas as temperaturas características do processo de combustão:

- ✓ Temperatura de ignição (T_{ig}): mínima temperatura necessária para o combustível entrar espontaneamente em ignição;
- ✓ Temperatura de pico (T_p): encontrada no ponto de máxima taxa de perda de massa (ou seja, $dm/dt_{máx}$);

- ✓ Temperatura de *Burnout* (T_b): temperatura na qual o combustível é completamente consumido.

As T_{ig} foram determinadas, neste trabalho, por meio das curvas TG e DTG com o auxílio do *software OriginPRO®2021b*, aplicando-se o método da intersecção. Para este método, a primeira etapa é traçar uma linha vertical do pico da curva DTG até cruzar a curva TG, onde o ponto em que intercepta a curva TG é chamado 'ponto A'. A segunda etapa é traçar uma linha horizontal do 'ponto B', que corresponde ao início da volatilização da amostra, até interceptar a linha vertical traçada anteriormente. Por fim, é traçada uma linha tangente ao ponto A na curva TG até interceptar a linha horizontal que passa por B, definindo-se então a T_{ig} . Para exemplo, a Figura 7 mostra o método da intersecção aplicado por Lopes (2016) para o resíduo da semente de guaraná.

Figura 7 – Temperatura de ignição do resíduo da semente de guaraná por meio do método da intersecção



Fonte: adaptado de Lopes (2016).

As temperaturas de pico foram determinadas por meio da identificação dos pontos de máxima perda de massa nas curvas DTG obtidas pelo *software TA Universal Analysis®*. Por fim, as temperaturas de *Burnout* foram encontradas utilizando os dados tabulados no *Microsoft Excel®*, identificando-se a temperatura em que a variação de perda de massa é menor que $1\% \text{ min}^{-1}$.

Todos os métodos descritos foram feitos utilizando os dados das três razões de aquecimento aplicadas nos experimentos de combustão.

Os resultados encontrados foram comparados aos dados da literatura para diferentes biomassas com potencial de geração de energia renovável. Além disso, correlacionou-se as propriedades da biomassa estudada com os parâmetros determinados pelas curvas de TG/DTG.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização da biomassa

5.1.1 Densidade aparente

O cálculo da densidade aparente é essencial para informações a respeito do processamento, armazenagem e transporte da biomassa, além de influenciar seu comportamento quando submetida a processos de conversão, resultando em maior rendimento de combustão (ALVES *et al.*, 2020b; PROTÁSIO *et al.*, 2013). Os valores de densidade aparente do RC e de diferentes biomassas de estudos da literatura são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Densidade aparente do RC e de diferentes biomassas da literatura

ρ_{ap} [kg m ⁻³]	Biomassa	Referência
436,3	RC	Autoria própria (2020)
360,8	Bagaço de maçã	Alves et al. (2020b)
553,7	Bagaço de laranja	
230,0	Capim Elefante	Braga et al. (2016)
306,0	Palha de Cana de açúcar	Almeida (2008)
1325,0	Semente de guaraná	Lopes (2016)
1353,0	Bambu	Mena (2014)

Fonte: Autoria própria (2020).

O RC apresenta uma densidade aparente de 436,3 kg m⁻³, sendo este resultado satisfatório e semelhante aos das outras biomassas da literatura, indicando seu fácil manuseio e armazenamento, além de baixo custo de transporte desta biomassa. Valores intermediários de ρ_{ap} como o obtido para o RC tornam-se atrativos para processos de conversão termoquímica uma vez que valores extremamente altos, como os obtidos nos trabalhos de Lopes (2016) e Mena (2014), de 1325,0 kg m⁻³ e 1353,0 kg m⁻³, respectivamente, afetam a taxa de aquecimento do sólido e a etapa de secagem do processo, já que a taxa de transferência de calor é mais lenta. Ainda,

densidades elevadas podem aumentar a temperatura final de queima (*Burnout*, T_b) no processo de combustão, o que é indesejado (MCKENDRY, 2002; PARASCANU *et al.*, 2016).

5.1.2 Análise imediata

A composição imediata nos fornece a eficiência de conversão de uma biomassa em processos termoquímicos, além de uma estimativa dos produtos que podem ser gerados nestes processos, uma vez que seus parâmetros estão fortemente ligados ao teor energético da biomassa (ÁVILA, 2018). Os valores da composição imediata do RC e de algumas biomassas referenciais estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição imediata do RC e de diferentes biomassas da literatura

Composição Imediata [% m/m, b.s. ¹]	Autoria própria (2020)	Salcedo; González; Burgos (2018)	Horst (2013)	Domenico (2013)	Pacioni (2017)
	RC	Bagaço de Uva	Capim Elefante	Carvão mineral Sub. B	Borra de Café
CF	16,5	12,6	19,1	29,8	18,6
MV	80,5	84,1	80,2	24,7	77,7
U	2,4	67,7	11,1	-	-
CZ	3,0	3,2	0,7	45,5	3,7
MV/CF	4,9	6,7	4,2	0,8	4,2

Fonte: Autoria própria (2020).
¹ base seca

O teor de umidade corresponde à massa de água presente na biomassa, sendo atrativo um baixo teor deste parâmetro para diminuir o gasto de energia no processo de conversão, reduzindo o custo e a quantidade de calor necessária para a secagem da biomassa. Neste trabalho, vale ressaltar que o material foi previamente seco em sua preparação. Entretanto, ao ser submetido à análise de U, o RC apresentou um baixo teor, de 2,4%, podendo ser considerado um material pouco higroscópico, ou seja, absorveu pouca água durante sua armazenagem. Biomassas desta natureza apresentam altos valores de umidade, como por exemplo, a biomassa estudada por Salcedo; González; Burgos (2018), que apresentou um teor de U de 67,7%.

O teor de voláteis é determinado pela quantidade de massa da amostra que volatiliza quando submetida a temperaturas até 900°C em atmosfera inerte. Este parâmetro determina a facilidade de queima da biomassa, afetando seu comportamento quando submetido a processos de degradação térmica (DIONIZIO, 2017; LOPES, 2016). Neste trabalho, a biomassa de RC apresentou um elevado teor de voláteis, de 80,5%, característico de biomassas deste tipo, conforme visto na Tabela 9.

O carbono fixo é a massa restante depois do desprendimento dos compostos voláteis, sendo definido pela quantidade de C presente na biomassa. Ainda, o teor de CF possui ligação ao conteúdo energético da biomassa, visto que àquelas com baixo teor de CF são mais rapidamente queimadas, diminuindo o tempo de residência do processo (DIONIZIO, 2017; MENA, 2014). O teor de CF do RC, de 16,5%, está em conformidade com as demais biomassas apresentadas na Tabela 9, com valores que variam de 12,6% a 19,1%.

A relação MV/CF estabelece a reatividade da amostra durante o processo termoquímico, e, quanto maior for o valor deste índice, maior é a facilidade de ignição da biomassa e maior é seu grau de combustibilidade (ALVES *et al.*, 2020b; CONSUEGRA, 2013; SALCEDO; GONZÁLEZ; BURGOS, 2018). As razões MV/CF do RC e das demais biomassas referenciais da Tabela 9 estão em conformidade, ou seja, entre 4,2 e 6,7%. Já o carvão mineral Sub. B estudado por Domenico (2013) apresentou uma razão igual a 0,8% devido ao seu baixo teor de voláteis. Isso confere ao carvão mineral, que é combustível fóssil, uma maior dificuldade de ignição, tornando o uso de biomassas atrativo em relação a este parâmetro estudado.

As cinzas são os resíduos resultantes após a combustão completa do combustível sólido, sendo desejável um baixo teor deste parâmetro na biomassa. As substâncias presentes nas cinzas não participam diretamente do processo de combustão, entretanto, podem causar incrustações e corrosões em equipamentos, além de problemas na ignição e na taxa de aquecimento do processo, reduzindo o poder calorífico da amostra (MENA, 2014; RIBEIRO, 2017; VIEIRA, A. C., 2012). O RC apresentou um baixo teor de cinzas, de 3,0%. É interessante mencionar que as cinzas podem acelerar os processos de conversão atuando como catalisadores. Essa amostra apresentou em suas cinzas, de acordo com o trabalho de Marchese (2019),

os seguintes metais: SiO₂ (46,3%), P₂O₅ (40,3%), CaO (7,6%) K₂O (3,0%) e outros (<2,8%).

Ao compararmos os valores obtidos para o RC às outras biomassas presentes tanto na Tabela 9 desta seção, quanto na Tabela 21 do Apêndice A, os valores estão em conformidade, garantindo um alto potencial de inflamabilidade em processos de combustão.

5.1.3 Análise elementar

A composição elementar é um importante parâmetro quando o objetivo é o uso da biomassa como fonte de energia (DIONIZIO, 2017), sendo uma propriedade significativa para cálculos de massa e energia em processos de conversão térmica (GHUGARE; TIWARY; TAMBE, 2014; LOPES, 2016).

Os valores de enxofre dos trabalhos de literatura utilizados para a obtenção do teor médio estão apresentados na Tabela 10. Os valores teóricos da análise elementar obtidos por meio das três equações estudadas e mencionadas no item 4.2.2.1 se encontram na Tabela 11.

Tabela 10 - Valores de enxofre da literatura

Referência	Biomassa	S (%)
Borél (2018)	Bagaço de malte	1,11
Celaya; Lade; Goldfarb (2015)	Resíduo de Cervejaria	0,33
Mahmood et al. (2012)	Resíduo de Cervejaria	0,74
Média		0,73

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 11 – Análise elementar teórica do RC

Parâmetros da análise elementar teórica	Parikh; Channiwala; Ghosal (2007)	Shen et al. (2010)	Ghugare; Tiwary; Tambe (2014)
C	47,14	47,22	48,24
H	5,85	5,83	5,94
O	43,33	43,30	42,21

Fonte: Autoria Própria (2021).

Na Tabela 12 se encontram os teores elementares experimentais e teóricos do RC, além de outras biomassas referenciais. Os valores teóricos de C, H e O se referem a uma média dos valores apresentados na Tabela 11.

Tabela 12 - Composição elementar de diversas biomassas

Composição Elementar Experimental [% m/m l.u.c ¹]	Autoria própria (2021)		Braz (2014)	Alves et al., (2020a)	Domenico (2013)
	RC ⁴	RC ⁵	Serragem de Pinus	Resíduo de semente de Jaca	Sub. B
Carbono	48,0	47,5	45,9	41,8	37,4
Hidrogênio	6,8	5,9	7,5	6,4	3,8
Nitrogênio	4,2	-	0,3	2,5	0,7
Enxofre ²	0,7	-	0,6	0,6	2,7
Oxigênio ³	37,3	42,9	34,3	42,2	9,9
H/C	1,71	1,48	1,95	1,83	1,22
O/C	0,58	0,68	0,56	0,76	0,20

Fonte: Autoria própria (2021)

¹ livre de umidade e cinzas; ² literatura; ³ calculado por diferença; ⁴ valores experimentais; ⁵ média dos valores teóricos.

Os teores de C e O aparecem em maior abundância em uma biomassa. Grandes quantidades de O indicam a facilidade de ignição da amostra em processos conversionais, enquanto altos teores de C contribuem para o aumento do PCS da biomassa (DIONIZIO, 2017; LOPES, 2016; MENA, 2014). O RC apresentou um teor de C experimental de 48,0%, sendo maior que os valores apresentados na Tabela 10. Já o teor de O experimental, de 37,3%, é menor apenas do que o encontrado por Alves et al. (2020a), para a biomassa resíduo de semente de jaca, que foi de 42,2%.

O teor de H influencia no PCI das biomassas, devido a formação de água durante o processo de combustão, além de determinar a quantidade de gás H₂, de alto valor agregado, que pode ser gerado em processos termoquímicos (BARBIERI, 2013; BRAZ, 2014). O teor de H experimental, de 6,8%, se encontra dentro da faixa de valores apresentadas pelas outras biomassas, que foi entre 3,8% e 7,5%.

Além disso, esta análise é utilizada para avaliação do conteúdo de N e S da biomassa, uma vez que estes compostos influenciam nas emissões dos gases

poluentes óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x) em processos termoquímicos (BRAZ, 2014; LOPES, 2016). Os teores de N e S presentes em biomassas apresentam vantagem ambiental em comparação a combustíveis fósseis e são altamente atrativos para processos de combustão pois resultam em baixas emissões gasosas poluentes (ALVES *et al.*, 2020a; BARBIERI, 2013; MACHADO *et al.*, 2018).

A biomassa RC apresentou um teor de N de 4,2%, maior que as biomassas referenciais, entretanto, este ainda é um valor baixo para este componente. Já o teor de S, de 0,7%, está dentro do intervalo de valores das demais biomassas (0,6 – 2,7%). Logo, estes baixos teores apresentados indicam que a biomassa RC é interessante para uso como fonte de energia limpa e renovável.

As razões molares H/C e O/C do RC são semelhantes às biomassas referenciais supracitadas. Estes parâmetros mensuram a quantidade de energia liberada pelas quebras das ligações durante o processo de degradação térmica, sendo que baixas razões de O/C e altas razões de H/C interferem positivamente no PCS de uma biomassa (BORÉL, 2018; BRAZ, 2014; MENA, 2014).

Por fim, ao analisarmos os teores de C, H e O teóricos obtidos por correlações empíricas, estes apresentam valores semelhantes aos obtidos experimentalmente e se encontram dentro das faixas de valores das biomassas referenciais. Este é um ótimo indicativo de que as correlações utilizadas são confiáveis e podem ser utilizadas com sucesso para substituir a análise experimental. Por fim, os valores obtidos na análise elementar do RC, experimental e teórica, estão em conformidade com as demais biomassas (Tabela 21, Apêndice A), indicando potencial de aplicação em processos de combustão.

5.1.4 Análise química

O estudo da composição química de uma biomassa é um fator importante para avaliar a eficiência e rendimento energético da combustão (ALVES *et al.*, 2020a; DIONIZIO, 2017; XING *et al.*, 2019).

Segundo dados encontrados na literatura, cada biomassa possui diferentes proporções de seus principais constituintes: o teor de celulose $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ varia de 40 a 50%, a hemicelulose $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n]$ constitui 20 a 40%, a lignina $[(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)_{0,9-1,7})_n]$ é correspondente à 10 a 30% e os extrativos (compostos orgânicos e inorgânicos)

correspondem à 4 a 10% em base seca (ALMEIDA, 2008; BORÉL, 2018; VIEIRA, A. C., 2012). A Tabela 13 apresenta o resultado da análise química teórica do RC e de diferentes biomassas da literatura.

Tabela 13 - Análise química de diferentes biomassas da literatura

Composição química [% m/m b.s. ¹]	Autoria própria (2021)	Mena (2014)	Alves et al. (2020b)		Braga et al. (2016)	Demirbas (1997)
	RC	Bambu	Bagaço de Maça	Bagaço de Laranja	Capim Elefante	Casca de Madeira
Celulose	37,6	47,5	49,9	40,3	33,1	29,8
Hemicelulose	29,4	15,4	16,6	8,7	26,9	24,8
Lignina	13,5	26,3	21,7	29,0	10,6	43,8
Extrativos	19,5	4,9	18,0	22,0	29,5	1,6

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com o exposto, e com os dados apresentados na Tabela 13, os teores lignocelulósicos do RC apresentaram certa concordância com as demais biomassas da literatura. Entretanto, observa-se um pequeno desvio em relação às faixas de valores supracitadas, o que é justificado por se tratar de um cálculo realizado por meio de correlações empíricas. Além disso, a razão H/C do RC resultou em 1,71, estando acima, porém muito próxima, da faixa de validação (1,26 - 1,69) citada no item 4.2.2.2, não interferindo nos resultados apresentados.

5.1.5 Poder calorífico

O poder calorífico de uma biomassa está diretamente ligado ao seu conteúdo energético e é dependente da composição do material, sendo o C e H os compostos com maior contribuição para o aumento deste valor (LOPES, 2016; MENA, 2014; VIEIRA, A. C., 2012). Os resultados teóricos de poder calorífico superior e inferior do RC, calculados a partir das correlações empíricas, estão apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Resultados do cálculo de PCS para o RC

Referência	PCS [MJ kg ⁻¹]
PCS a partir da Análise Imediata	
Jiménez; González (1991)	19,6
Cordero et al. (2001)	19,6
Parikh; Channiwala; Ghosal (2005)	18,4
Demirbas (1997)	17,5
Sheng; Azevedo (2005)	19,1
Média	18,8 ± 0,9
PCS a partir da Análise Elementar	
Sheng; Azevedo (2005)	19,7
Demirbas (1997)	19,5
Jenkins e Ebeling (1985) <i>apud.</i> Sheng; Azevedo (2005)	19,7
Annamalai; Sweeten; Ramalingam (1987)	21,0
Tillman (1978) <i>apud.</i> Sheng; Azevedo (2005)	19,3
Média	19,8 ± 0,7

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 15 - Resultados do cálculo de PCI para o RC

PCI [MJ kg ⁻¹]	
PCI ¹	17,3
PCI ²	18,3

Fonte: Autoria própria (2021).

¹ calculado a partir da AI; ² calculado a partir da AE.

Os valores de PCS e PCI encontrados para o RC estão em conformidade com os dados da literatura de diferentes biomassas, apresentados no Apêndice A (Tabela 21), que se encontram entre 15,23-24,30 MJ kg⁻¹ para o PCS e 14,27-22,70 MJ kg⁻¹ para o PCI. Ainda, é importante ressaltar, o baixo desvio encontrado nos valores de PCS encontrados a partir das diferentes correlações empíricas, trazendo confiabilidade para os resultados deste trabalho.

Pacioni (2017) e Machado et al. (2018) realizaram estudos com biomassas semelhantes à utilizada neste trabalho. Conforme pode-se ver na Tabela 16, os

autores obtiveram valores de poder calorífico semelhantes aos encontrados para o RC.

Tabela 16 - Poderes caloríficos de biomassas semelhantes ao RC

PCS [MJ kg ⁻¹]	PCI [MJ kg ⁻¹]	Biomassa	Referência
18,8¹	17,3¹	RC	Autoria própria (2021)
19,8²	18,3²		
20,7	19,3	Resíduo de Cevada	Pacioni (2017)
18,2	16,4	Bagaço de Malte	Machado et al. (2018)

Fonte: Autoria própria (2021).
¹ obtido por AI; ² obtido por AE.

Além disso, ao compararmos a biomassa estudada neste trabalho ao carvão mineral Sub B estudado por Domenico (2013), com PCS igual à 15,23 MJ kg⁻¹ e PCI de 14,27 MJ kg⁻¹, o RC apresenta valores maiores. Este comparativo torna a biomassa RC promissora para uso na combustão, uma vez que seu uso é altamente atrativo em termos ambientais em relação ao uso de combustíveis fósseis, possuindo alto potencial para a produção de bioenergia.

É importante ressaltar que todas as equações empíricas utilizadas, foram derivadas de biomassas com teores de análise imediata e elementar semelhantes à biomassa deste estudo.

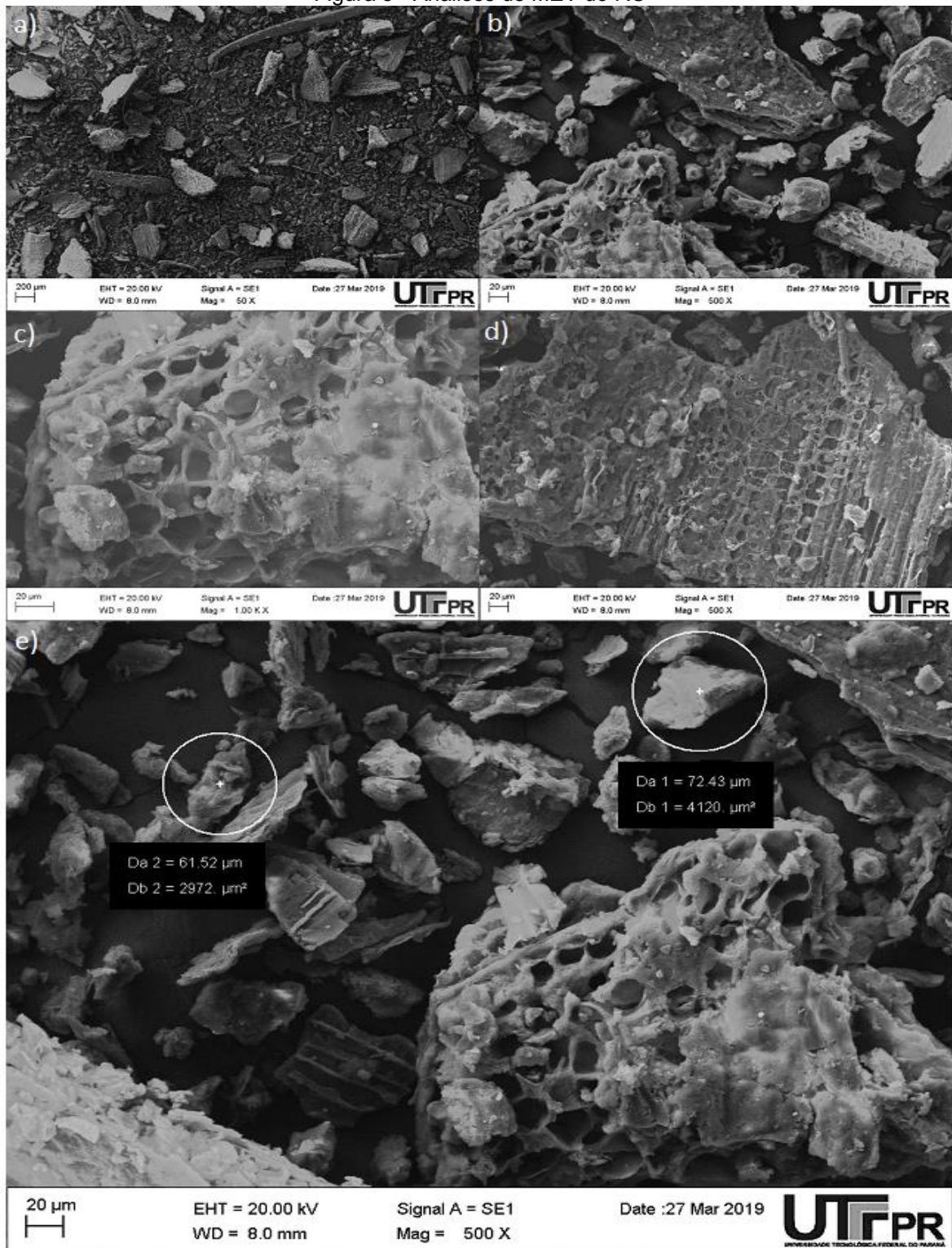
5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 8 ilustra as análises de MEV do RC para diferentes aproximações. Por meio desta análise, observou-se que a biomassa RC possui certa heterogeneidade em suas partículas, com diferentes tamanhos e formatos de partículas, conforme visto nas Figuras 8(a) e 8(b).

Nas Figuras 8(c) e 8(d) é possível identificar estruturas porosas e filamentosas e na Figura 8(e) duas partículas foram mensuradas com diâmetro de partícula < 300 µm, comprovando que o processo de moagem mencionado na preparação da biomassa obteve sucesso. Partículas com menor diâmetro e alta porosidade garantem

melhor transferência de calor por apresentarem maior área de contato, contribuindo para a velocidade de reação.

Figura 8 - Análises de MEV do RC



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR (2019).
Imagem a) adaptada de Marchese (2019).

5.2 Propriedades combustíveis da biomassa

Os índices bioenergéticos permitem verificar as vantagens ambientais do uso de fontes renováveis quanto à sua capacidade energética, além de representar a relação entre estas e os diferentes tipos de combustíveis fósseis quanto ao seu potencial de equivalência e de retenção de CO₂ liberados na atmosfera (PROTÁSIO *et al.*, 2013). Os valores dos parâmetros bioenergéticos do RC estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros bioenergéticos do RC

Parâmetro	Valor	
ρ_{bio} [GJ m ⁻³] ¹	7,78	
VC [GJ m ⁻³] ¹	2,59	
V_{eq} [L]	Petróleo	210,18
	Óleo Diesel	214,55
	Óleo combustível	194,88
	Gasolina	238,58
PR_{CO_2} [kg _{CO2} L ⁻¹]	Petróleo	720,91
	Óleo Diesel	757,35
	Óleo combustível	572,96
	Gasolina	940,00

Fonte: Autoria Própria (2021).

¹ base seca.

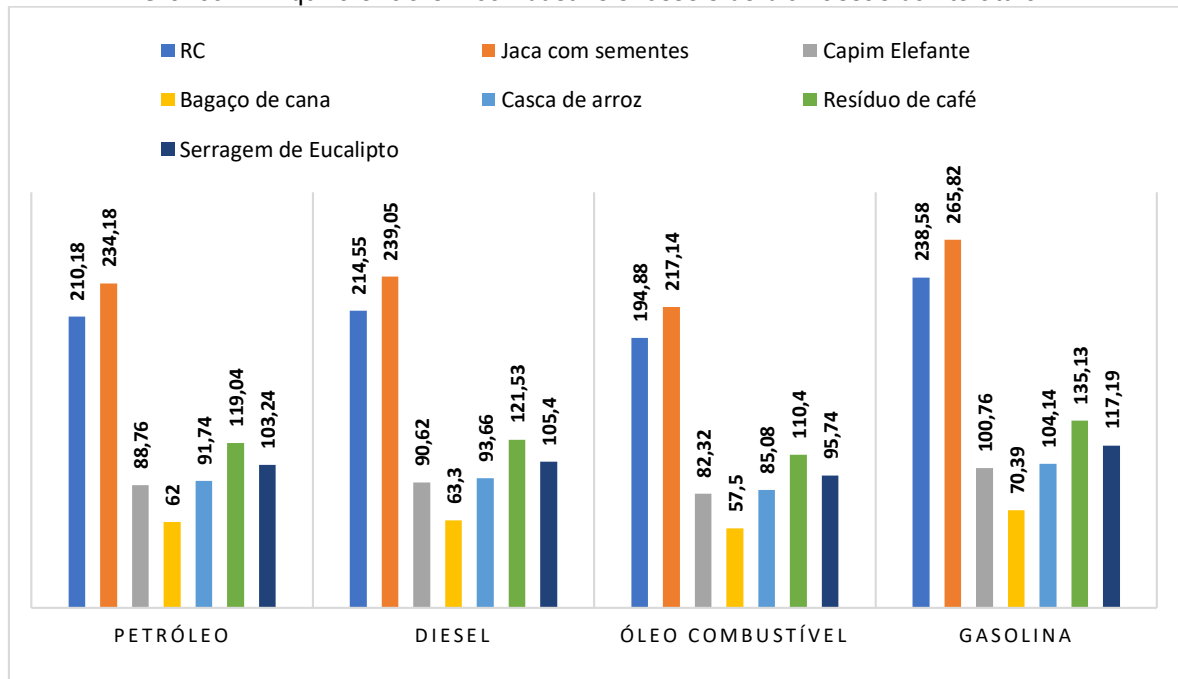
Os índices de densidade bioenergética e índice de valor combustível mostram-se extremamente satisfatórios quando comparados às biomassas apresentadas na Tabela 22 do Apêndice A. O RC apresentou ρ_{bio} de 7,78 GJ m⁻³, duas vezes maior do que a maioria das biomassas referenciais (2,30 à 4,41 GJ m⁻³), exceto do resíduo de semente de jaca estudado por Alves *et al.* (2020a) que apresentou um valor de 8,67 GJ m⁻³. Um alto valor de ρ_{bio} indica uma considerável quantidade de energia produzida por volume de biomassa, diminuindo custos de transporte para uso em processos de conversão.

Já o índice de valor combustível do RC, de 2,59 GJ m⁻³, foi menor apenas em comparação ao da Serragem de Eucalipto estudada por Protásio et al. (2013), de 12,74 GJ m⁻³. Essa grande diferença se deve ao valor de CZ de cada resíduo (RC – 3,0% e Serragem de Eucalipto – 0,3%), uma vez que o VC é altamente influenciado pela concentração de cinzas. As demais biomassas referenciais apresentaram VC entre 0,20 e 1,31 GJ m⁻³.

O RC apresentou ainda valores atrativos tanto de equivalência em volume de combustíveis fósseis quanto de retenção de CO₂, uma vez que seus valores são significativamente maiores quando comparados às biomassas referenciais, mostrados nos Gráficos 1 e 2.

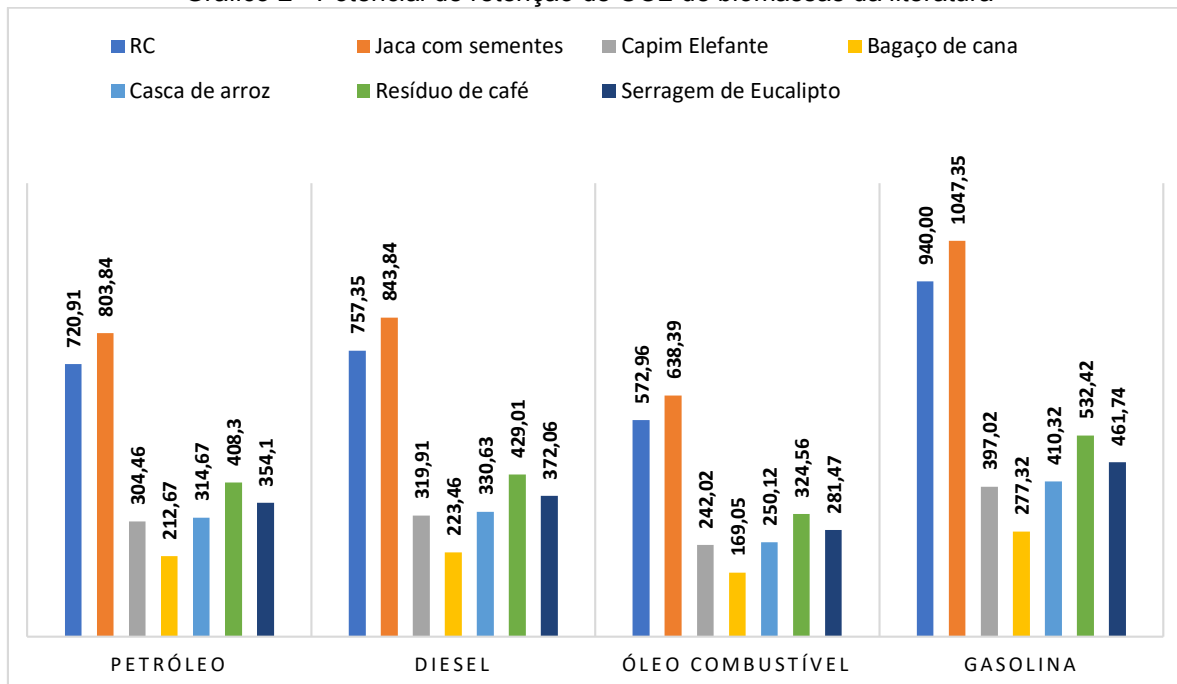
Dentre os combustíveis fósseis avaliados, a gasolina destacou-se por apresentar a mais alta equivalência com a biomassa estudada, onde 1,0 m³ de RC corresponde a 238,58 L de gasolina. Ainda, em termos de equivalência com a gasolina, o RC apresentou a maior redução de emissão de CO₂, podendo ser utilizado na produção de eletricidade e calor, como por exemplo em caldeiras industriais, reduzindo significativamente os impactos ambientais do processo (ALVES *et al.*, 2020c).

Gráfico 1 - Equivalência em combustíveis fósseis de biomassas da literatura¹



Fonte: Autoria Própria (2021).

¹ os parâmetros estão apresentados em litros [L]

Gráfico 2 - Potencial de retenção de CO₂ de biomassas da literatura¹

Fonte: Autoria Própria (2021).

¹ os parâmetros estão apresentados em kgCO₂ L⁻¹.

A grande maioria das biomassas encontradas na literatura também apresentam os melhores resultados de V_{eq} e PR_{CO_2} em relação à gasolina, indicando uma boa concordância com os dados encontrados para o RC. Apenas o resíduo de semente de jaca de Alves *et al.* (2020b) apresenta valores maiores destes parâmetros em comparação ao RC, uma vez que estes parâmetros são dependentes de ρ_{bio} e VC.

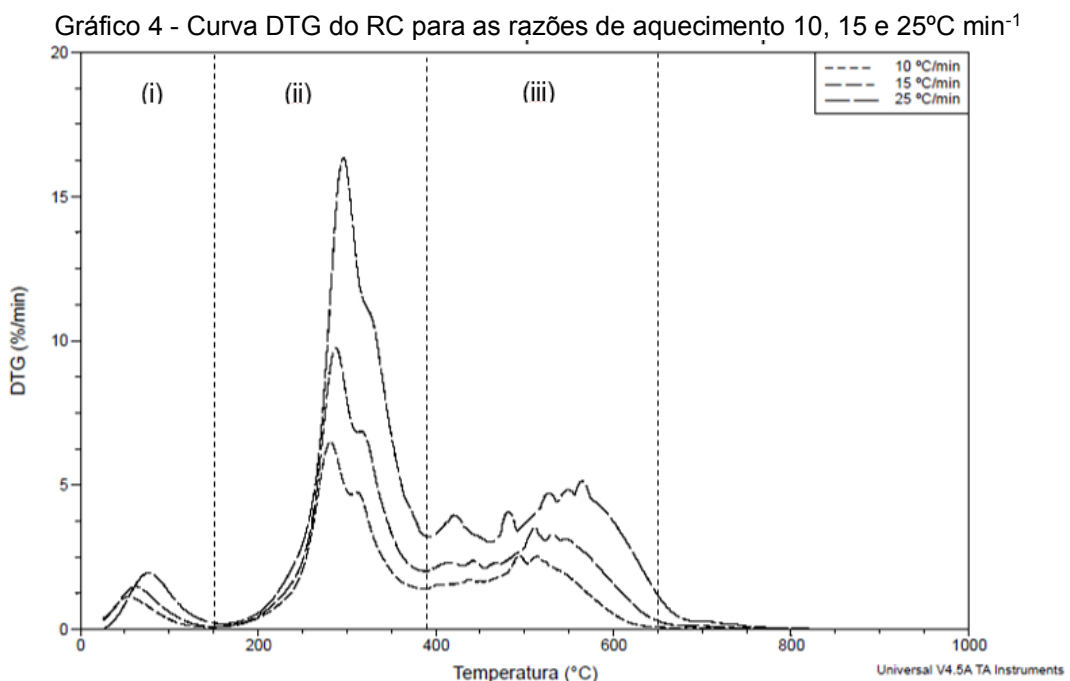
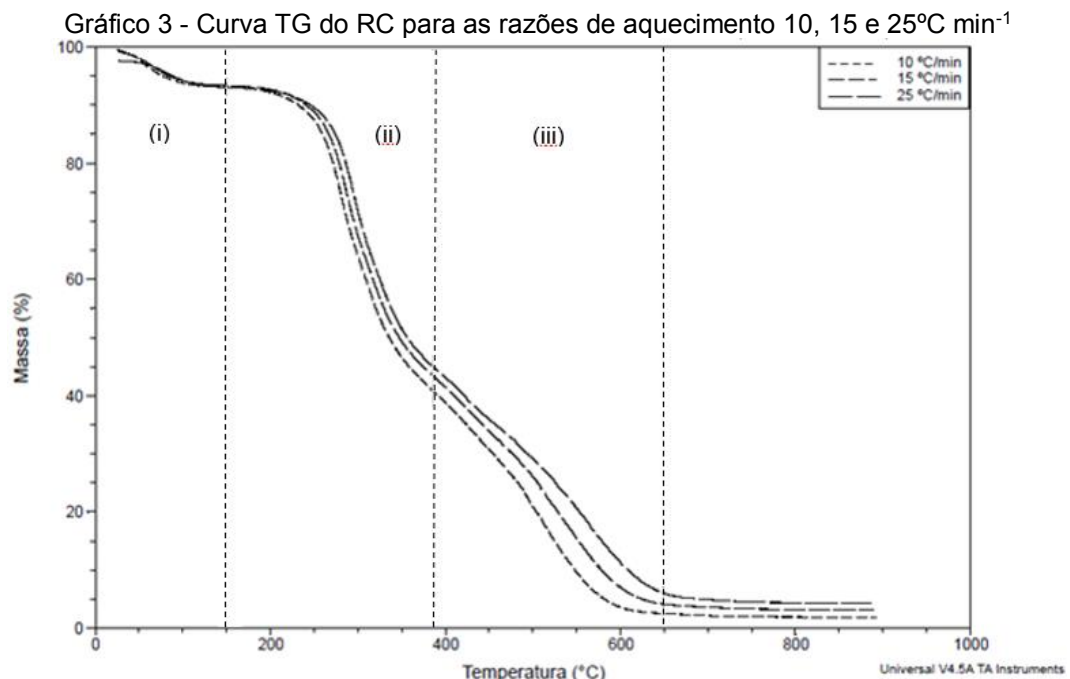
Por meio destes resultados, o RC pode ser considerado uma biomassa de baixo volume de ocupação, favorecendo os processos de transporte e armazenamento e atendendo a demandas de bioenergia utilizando-se pouca quantidade deste resíduo. Além disso, o RC apresenta alta inflamabilidade e geração de calor, sendo altamente promissor para utilização em processos termoquímicos (ALVES *et al.*, 2020b).

5.3 Termogravimetria

5.3.1 Comportamento da decomposição térmica

De acordo com os resultados obtidos pelas curvas de TG (Gráfico 3) e DTG (Gráfico 4), a decomposição térmica do RC é caracterizada pela presença de três

etapas principais: (i) secagem, (ii) pirólise oxidativa e (iii) combustão. Os resultados de termogravimetria encontrados para o RC mostram perfis de decomposição típicos de biomassas lignocelulósicas, conforme observado para o resíduo de semente de jaca de Alves *et al.* (2020b), a serragem de madeira de Lira; Silva; Andersen (2014) e o bagaço de cana de açúcar de Ribeiro (2017) que apresentaram o mesmo comportamento.



A região (i) representa a perda de umidade e liberação dos extrativos de baixo peso molecular presentes na amostra de RC. Esta região ocorreu entre as temperaturas de 25°C e aproximadamente 150°C para as três razões de aquecimento trabalhadas. A secagem é importante para que a biomassa possua baixo conteúdo de umidade e a combustão ocorra uniformemente, evitando um gasto energético desnecessário no processo (ALVES *et al.*, 2020b; LOPES, 2016; MENA, 2014).

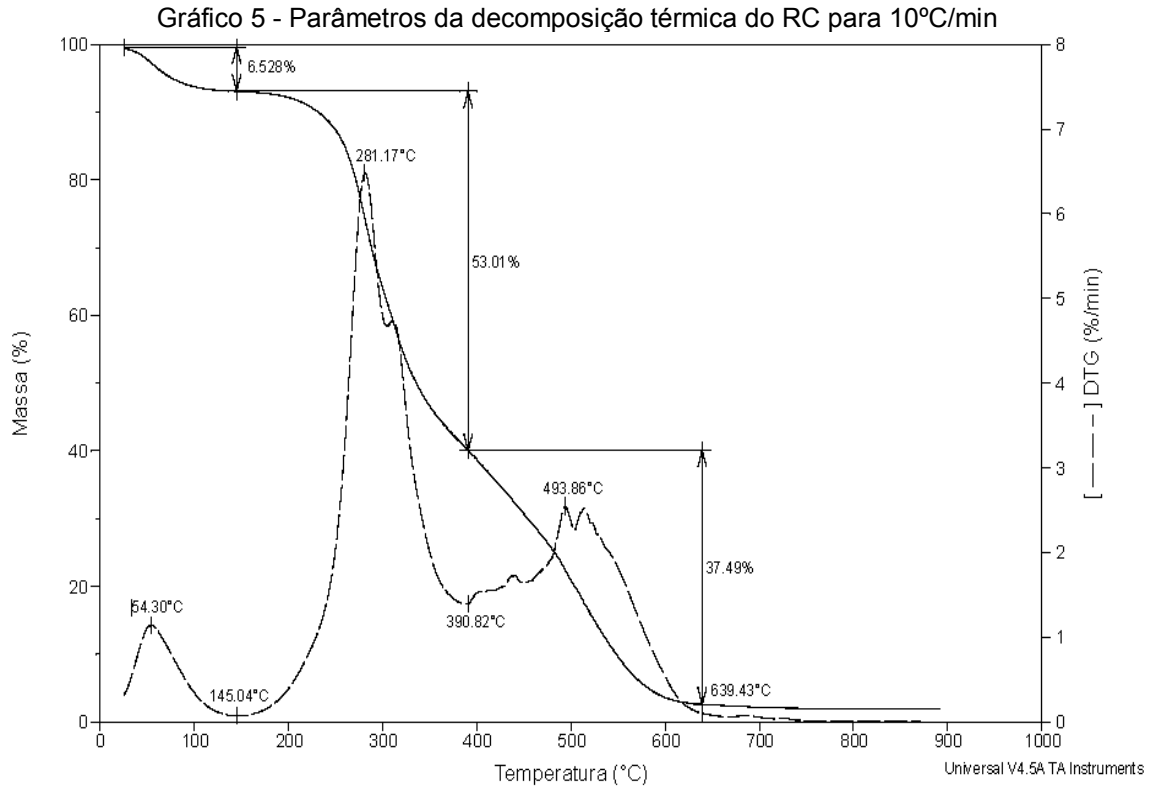
A região (ii) corresponde à pirólise oxidativa, onde ocorre a liberação do material volátil presente no RC, ou seja, a degradação térmica da hemicelulose, celulose e parte da lignina, além da formação de um material carbonoso (*biochar*), ocorrendo entre 150 e 390°C. Na curva DTG, esta região é identificada pela presença do pico de máxima perda de massa, o qual ocorre em torno de 290°C para as três razões de aquecimento utilizadas neste trabalho (ALVES *et al.*, 2020b; LIRA; SILVA; ANDERSEN, 2014; LOPES, 2016).

A região (iii) refere-se à combustão da biomassa RC onde acontece a oxidação do restante da lignina e do material carbonoso formado no estágio (ii). Este evento ocorreu entre 390°C e aproximadamente 650°C, gerando os principais produtos da combustão: CO₂, H₂O e calor (LOPES, 2016; MENA, 2014; RIBEIRO, 2017).

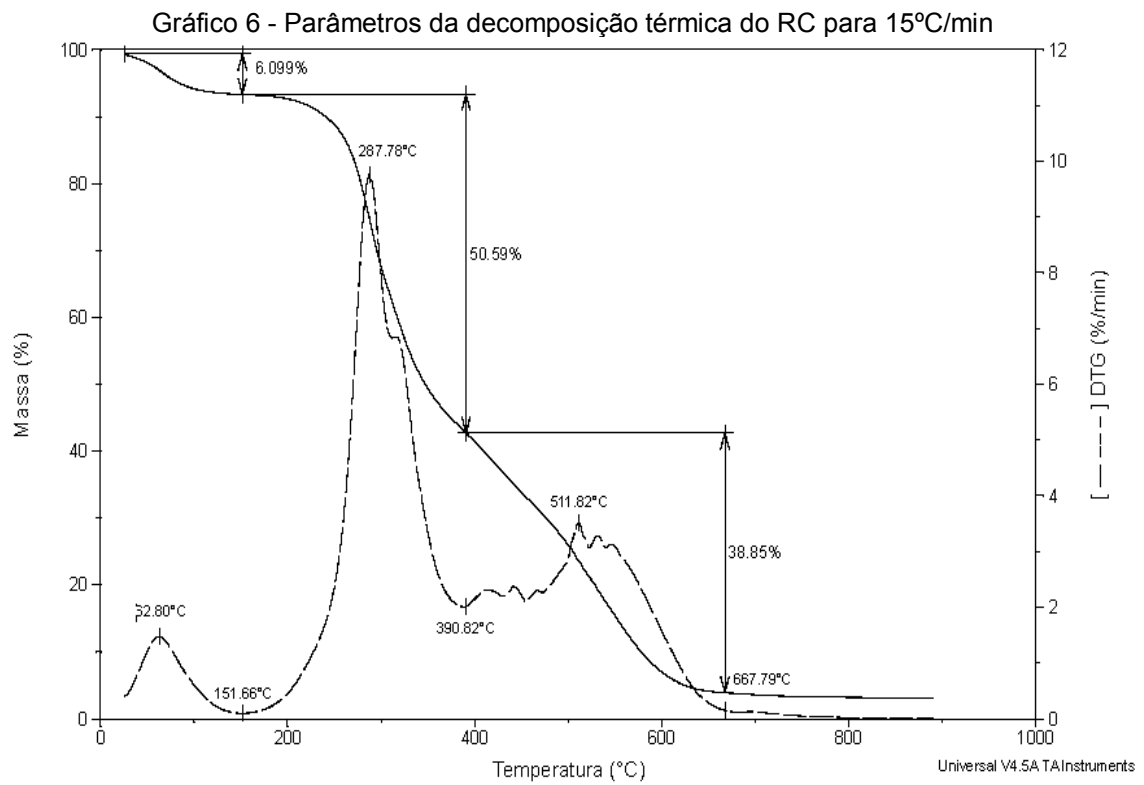
Acima de 650°C, ocorre apenas uma pequena perda de massa, provavelmente relacionada à decomposição final da lignina. Em temperaturas ainda maiores, a ausência da perda de massa é um indicativo de que não estão mais ocorrendo reações entre a amostra e a atmosfera circundante. Logo, a combustão foi finalizada, sobrando apenas as cinzas da biomassa.

De acordo com Alves *et al.* (2020c), um perfil de combustão característico indica que a degradação da hemicelulose acontece em baixas temperaturas (160 - 240°C), seguida pela celulose (240 - 360°C) e por fim a lignina (160 - 630°C), o que de fato ocorreu com a biomassa em estudo.

As faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa de cada etapa para as diferentes razões de aquecimento estão indicadas nos Gráficos 5, 6 e 7 e apresentadas também na Tabela 18.



Fonte: Autoria própria (2021).



Fonte: Autoria própria (2021).

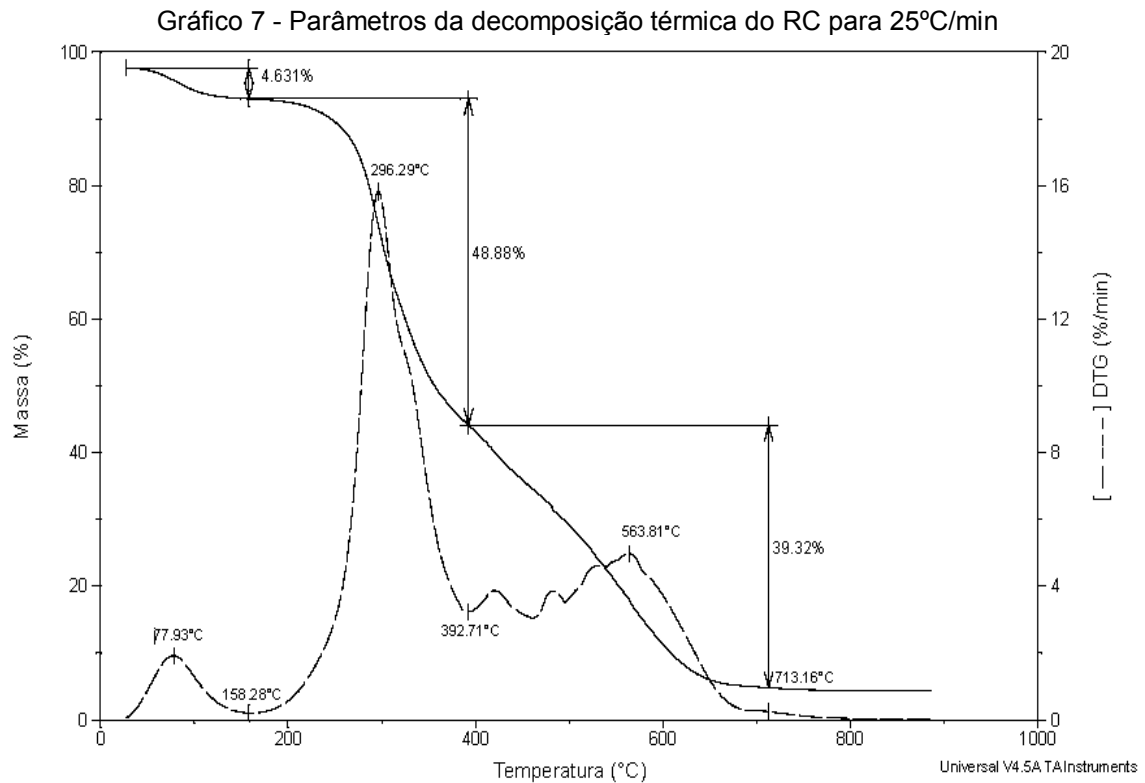


Tabela 18 - Faixas de temperatura e perda de massa do RC para as três razões de aquecimento

Razão de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Umidade			Pirólise Oxidativa			Combustão		
	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx} (°C)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx} (°C)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx} (°C)
10	25,0 – 145,0	6,5	54,3	145,0 – 390,8	53,0	281,2	390,8 – 639,4	37,5	493,8
15	25,0 – 151,7	6,1	62,8	151,7 – 390,8	50,6	287,8	390,8 – 667,8	38,8	511,8
25	25,0 – 158,3	4,6	77,9	158,3 – 392,7	48,9	296,3	392,7 – 713,2	39,3	563,8

Fonte: Autoria própria (2021).

Por meio dos resultados apresentados, observou-se que conforme a razão de aquecimento do processo é aumentada, as faixas de temperatura e as temperaturas máximas de cada um dos três estágios também aumentam.

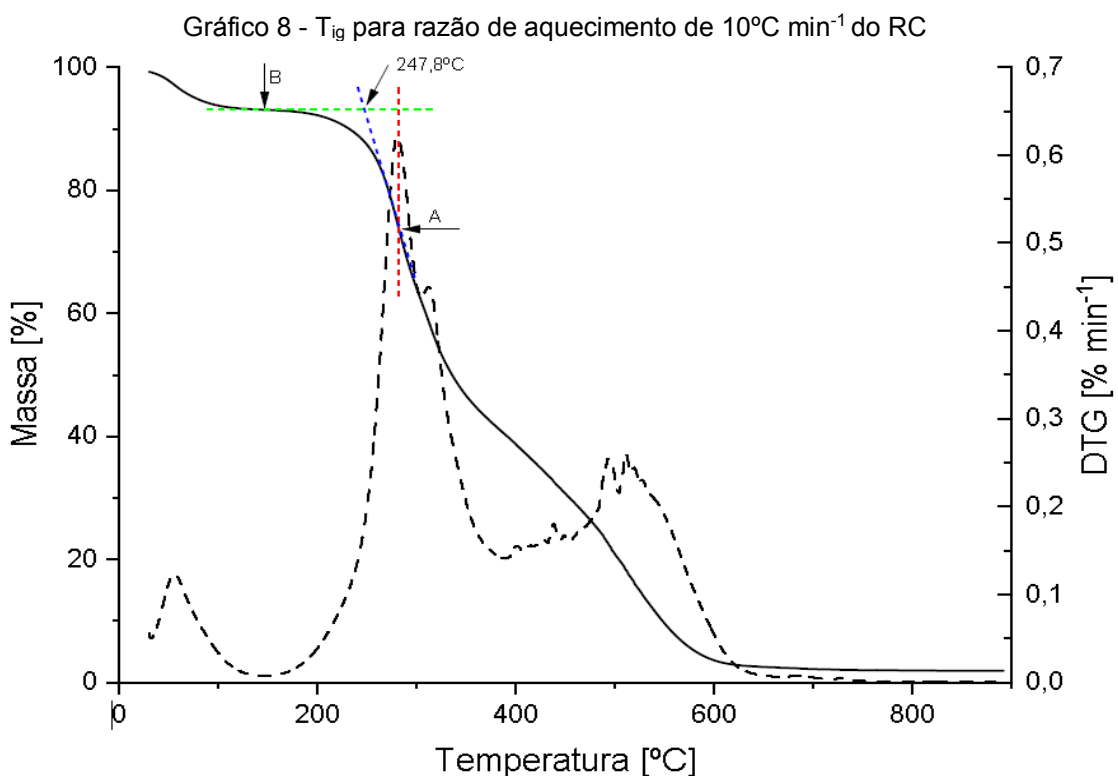
Além disso, com o aumento da razão de aquecimento, ocorre um leve deslocamento das curvas termogravimétricas para a direita (também conhecido por avanço das curvas). Isto acontece, pois para razões de aquecimento altas, o gradiente de temperatura no interior da partícula é maior, ocasionando um “atraso” térmico da transferência de calor entre o gás circulante e a amostra, e conseqüentemente,

levando ao aumento da temperatura final necessária para a combustão completa da amostra (JAYARAMAN; KOK; GOKALP, 2016). Para baixas razões de aquecimento, o aquecimento da partícula acontece de forma mais lenta e uniforme, favorecendo a quebra das moléculas e assim, aumentando a conversão da biomassa (LOPES, 2016).

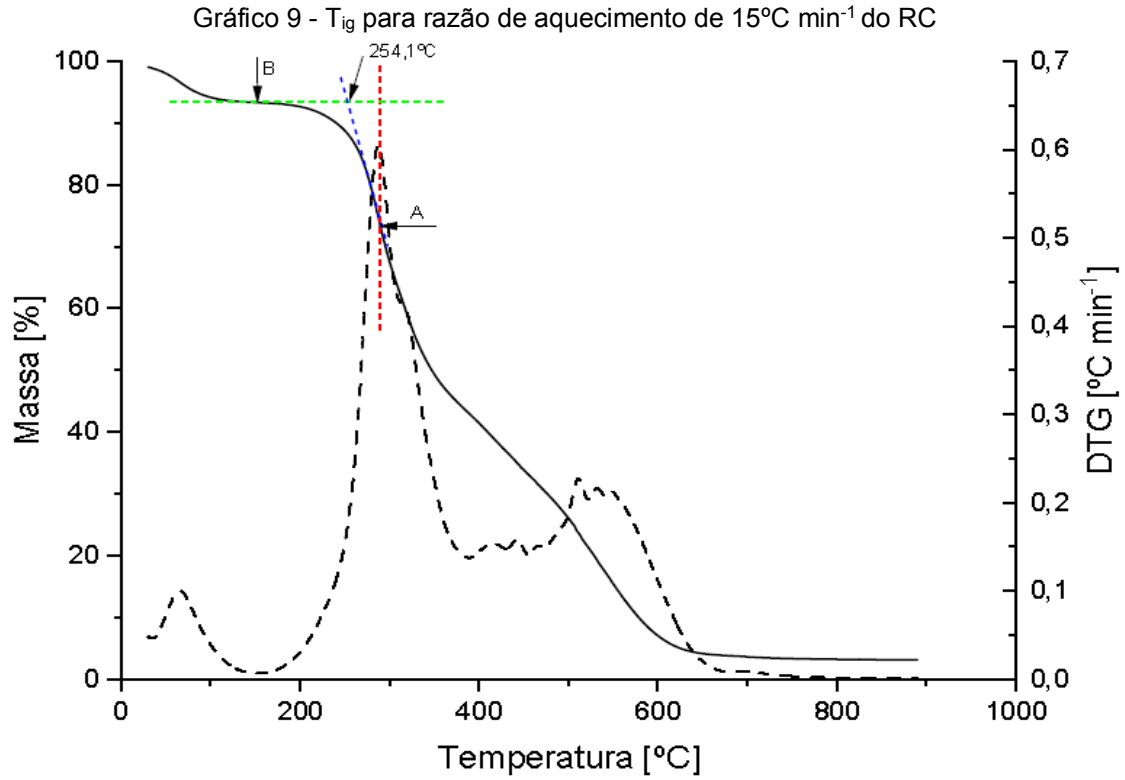
Já o aumento dos picos nas curvas de DTG, que também ocorre com o aumento da razão de aquecimento, pode ser explicado por meio da quantidade de energia térmica disponível em um menor intervalo de tempo (lembrando que a DTG é calculada por meio da relação dm/dt). Quanto mais energia térmica estiver disponível, maior é a transferência de calor entre a partícula de biomassa e a vizinhança (LOPES, 2016).

5.3.2 Temperaturas características da combustão

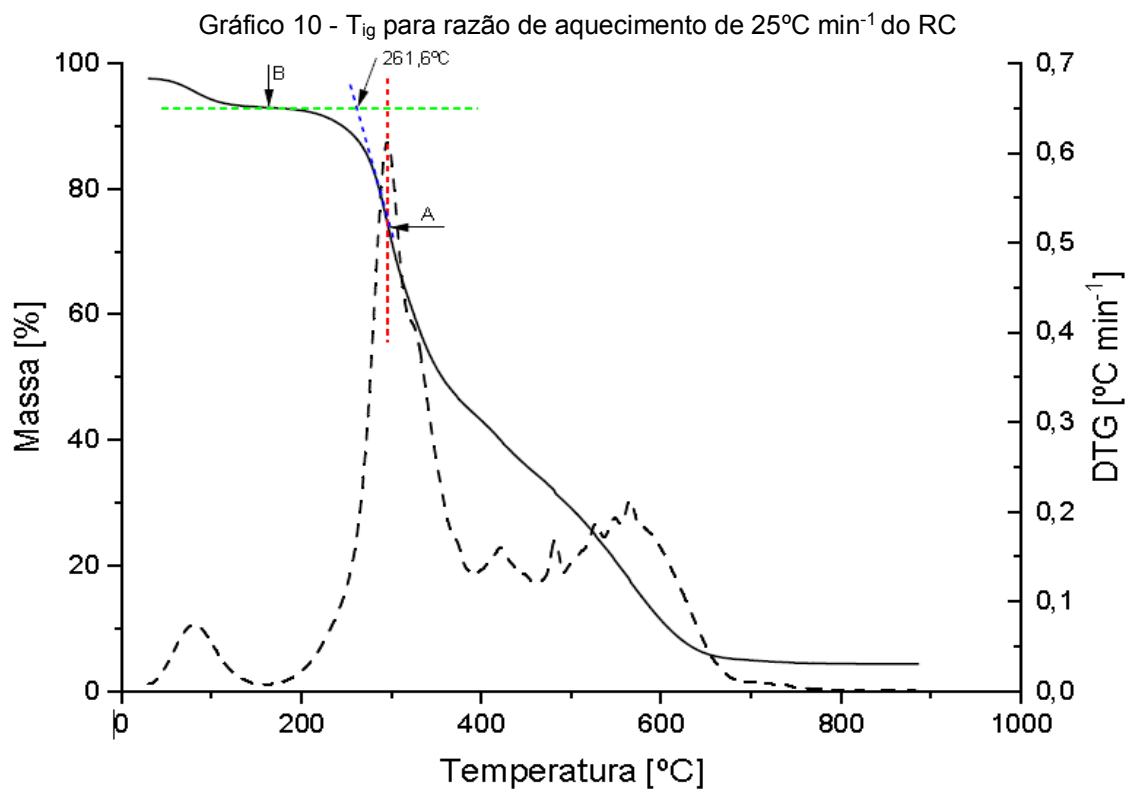
Os Gráficos 8, 9 e 10 apresentam a aplicação do método da intersecção para obtenção das temperaturas T_{ig} . As temperaturas de pico, ignição e *Burnout*, determinadas para as três razões de aquecimento da combustão da biomassa RC são apresentadas na Tabela 19.



Fonte: Autoria própria (2021).



Fonte: Autoria própria (2021).



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 19 – Temperaturas características da combustão do RC

Razão de aquecimento (°C min ⁻¹)	T _{ig} (°C) ¹	T _p (°C)	T _b (°C) ²
10	247,8	281,2	639,6
15	254,1	287,8	667,8
25	261,6	296,3	713,6

Fonte: Autoria Própria (2021)

¹obtido pelo método da intersecção, ²obtido pela DTG quando for menor que 1% min⁻¹.

Verifica-se na Tabela 19 que as temperaturas características da combustão do RC aumentam com o aumento da razão de aquecimento, de forma análoga ao deslocamento das curvas explicado na seção anterior.

As T_{ig} do RC para as 3 razões de aquecimento apresentaram valores inferiores ao resíduo de semente de guaraná (284 – 304°C) estudado por Lopes (2016) e semelhantes ao bagaço de cana (254°C) e serragem de madeira (244°C) estudado por Lira; Silva e Andersen (2014). Sendo assim, o RC torna-se uma biomassa promissora para fins de combustão, já que quanto mais baixa a T_{ig} maior a facilidade de ignição. Ainda, as T_{ig} do RC foram superiores às do bagaço de caju (133,2°C) também estudado por Lira; Silva e Andersen (2014). Neste caso, o RC torna-se uma biomassa atraente em termos de armazenagem de amostra, pois possui maior resistência de inflamabilidade quando comparada ao bagaço de caju, uma vez que T_{ig} mais altas permitem a estocagem de amostras empilhadas por maiores períodos de tempo sem que ocorram ignições espontâneas indesejadas.

As T_p foram menores que as biomassas da literatura, conforme segue: resíduo de semente de jaca (302,5°C) de Alves *et al.* (2020b), casca de tamarindo (311°C) de (ALVES *et al.*, 2020a) e resíduo de semente de guaraná (318 – 338°C) de Lopes (2016). Este resultado também é muito positivo para o resíduo de cervejaria, o qual consegue liberar a sua maior quantidade de energia em uma temperatura menor do que as demais biomassas referenciais.

Por fim, as T_b obtidas para o RC são maiores em comparação as biomassas referenciais, conforme segue: resíduo de semente de jaca (494°C) estudado por Alves *et al.* (2020b), resíduo de semente de tamarindo (544°C) estudado por Alves *et al.* (2020a) e semelhantes ao resíduo de semente de guaraná (580 – 660°C) estudado por Lopes (2016).

As diferenças nas temperaturas obtidas para o RC (Tabela 17) e para as biomassas referenciais citadas, se devem à diferença na composição físico-química das biomassas, uma vez que os teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos interferem no tempo de queima em cada uma das etapas de umidade, pirólise oxidativa e combustão, citadas anteriormente (ALVES *et al.*, 2020b, 2020a; LOPES, 2016)

De acordo com Alves *et al.* (2020b, 2020a) as características de ignição e de queima, podem fornecer dados de entrada para as condições operacionais ótimas de combustão, onde T_{ig} e T_b mais altas resultam em melhores desempenhos do processo.

6 CONCLUSÃO

Por meio da determinação dos parâmetros físico-químicos e bioenergéticos, bem como, do comportamento térmico por termogravimetria do resíduo de cervejaria, conclui-se que:

✓ O resultado de densidade aparente, de $436,3 \text{ kg m}^{-3}$, indica uma biomassa de fácil manuseio e armazenagem, baixo custo de transporte, além de ser atrativa para utilização na combustão já que aumenta o rendimento do processo;

✓ Quando submetido à análise imediata, o RC apresentou valores satisfatórios de matéria volátil (80,5%) e carbono fixo (16,5%), parâmetros estes que conferem uma maior facilidade de ignição da amostra. O RC apresentou ainda um baixo teor de cinzas (3,0%), evitando incrustações e corrosões de equipamentos;

✓ De acordo com a análise elementar, o teor de O (37,3%) também confere à biomassa uma maior facilidade de ignição, enquanto o teor de C (48,0%) está relacionado ao aumento do seu poder calorífico. Os baixos teores de N (4,2%) e S (0,7%) indicam baixas emissões dos gases poluentes NO_x e SO_x no processo de combustão, sendo uma vantagem ambiental da biomassa RC em relação aos combustíveis fósseis;

✓ Os valores médios de poder calorífico obtidos para a biomassa RC foram de $19,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o PCS e $17,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o PCI. Estes valores são atrativos para o uso desta biomassa em processos térmicos para a geração de energia quando comparado aos carvões minerais (combustíveis amplamente utilizados para queima);

✓ As análises bioenergéticas do RC foram altamente satisfatórias, uma vez que todos os parâmetros calculados foram excedentes aos encontrados na literatura. Além disso, o RC se mostrou uma biomassa com alto potencial de equivalência de combustíveis fósseis, como também de retenção de CO_2 , reduzindo os impactos ambientais causados por combustíveis fósseis como gasolina, diesel e petróleo;

✓ Em relação à decomposição térmica do RC em atmosfera oxidante, foram verificados perfis termogravimétricos análogos aos encontrados na literatura para biomassas lignocelulósicas, com picos bem definidos para as etapas de secagem, pirólise oxidativa e combustão;

✓ As temperaturas características de combustão apresentaram os seguintes resultados: T_{ig} ($247,8 - 261,6^\circ\text{C}$), T_p ($281,2 - 296,3^\circ\text{C}$) e T_b ($639,6 - 713,6^\circ\text{C}$), que

tornam a biomassa RC atraente em termos de armazenagem de amostra e necessitam menores temperaturas para a liberação de calor em relação as biomassas da literatura.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. B. B. de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 167 f. 2008. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2008.

ÁLVAREZ, A. *et al.* **Determination of kinetic parameters for biomass combustion.** *Bioresource Technology*, v. 216, p. 36–43, 2016.

ALVES, J. L. F. *et al.* **Cinética da pirólise e da combustão da palha de milho via análise termogravimétrica.** 2017.

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*, 2020a.

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.** 2020b.

ALVES, J. L. F. *et al.* **Lignocellulosic residues from the Brazilian juice processing industry as novel sustainable sources for bioenergy production: Preliminary assessment using physicochemical characteristics.** 2020c.

ANEEL, A. N. de E. E. **Fontes renováveis: Biomassa.** ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL. 2011. p. 63–74.

ANNAMALAI, K.; SWEETEN, J. M.; RAMALINGAM, S. C. **Estimation of Gross Heating Values of Biomass Fuels.** 1987.

ASTM E873-82. **Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels.** West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.

ÁVILA, I. **Avanços nas pesquisas em combustão e mitigação de emissões na geração de energia: Sistematização crítica da produção científica.** 99 f. Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2018.

BARBIERI, C. C. T. **Estudos de misturas de carvões e biomassa visando a combustão em alto-forno.** 134 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2013.

BORÉL, L. D. M. S. **Estudo da aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 192 f. 2018. - Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

BORTOLUZZI, C. M. **Propriedades Energéticas de Briquetes de Resíduos de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2019.

BRAEKEN, L.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. **Regeneration of brewery waste water using nanofiltration**. *Water Research*. v. 38, n. 13, p. 3075–3082, 2004.

BRAGA, R. M. *et al.* **Catalytic upgrading of Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) pyrolysis vapor using WO₃ supported on RHA and RHA-MCM-41**. Elsevier B.V., 2016.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Brasília - DF, 2010.

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 116 f. 2014. - Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2014.

CELAYA, A. M.; LADE, A. T.; GOLDFARB, J. L. **Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No. 6 coal: Impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior**. *Fuel Processing Technology*. v. 129, n. 6, p. 39–51, 2015.

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

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

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

CONSUEGRA, A. d. S. A. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. 148 f. 2013. - Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CORDEIRO, L. G. **Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos**. João Pessoa - PB, 2011.

CORDERO, T. *et al.* **Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis**. 2001.

DEMIRBAS, A. **Calculation of higher heating values of fatty acids**. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. v. 76, n. 5, p. 431–434, 1997.

DIONIZIO, A. F. **Aproveitamento energético de resíduos agroindustriais no Distrito Federal**. 97 f. Universidade de Brasília - UNB, 2017.

DOMENICO, M. Di. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 198 f. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

DOMENICO, M. Di *et al.* **Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling**. Chemical Engineering Communications. v. 206, n. 2, p. 158–168, 2018.

GHUGARE, S. B.; TIWARY, S.; TAMBE, S. S. **Computational intelligence based models for prediction of elemental composition of solid biomass fuels from proximate analysis**. 2014.

HORST, D. J. **Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas**. 103 f. 2013. - Univerisade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

JAYARAMAN, K.; KOK, M. V.; GOKALP, I. **Combustion properties and kinetics of different biomass samples using TG–MS technique**. Springer Netherlands, 2016.

JIMÉNEZ, L.; GONZÁLEZ, F. **Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels**. 1991.

LI, J. *et al.* **Prediction of high-temperature rapid combustion behaviour of woody biomass particles**. Elsevier Ltd, 2016.

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

LIPPEL. **O que é biomassa**. 2019.

LIRA, J. O. B.; SILVA, K. C. G. da; ANDERSEN, S. L. F. **Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica.** Florianópolis - SC, 2014.

LOPES, F. C. R. **Análise cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (*Paullinia cupana*) em atmosfera oxidante.** 157 f. 2016. - Universidade Estadual de Campinas, 2016.

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

MACHADO, L. M. M. *et al.* **Produção de char a partir da pirólise de um sub-produto da indústria cervejeira.** Anais do 10º Salão internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão - SIEPE. Santana do Livramento - RS, 2018.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. **Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. v. 114, n. 2, p. 519–529, 2013.

MAHMOOD, A. S. N. *et al.* **The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain.** Elsevier B.V., 2012.

MARCHESE, L. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: Caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais.** Francisco Beltrão - Paraná, 2019.

MARCUSSO, E. F.; MÜLLER, C. V. **Anuário da cerveja no Brasil 2018: Crescimento e Inovação** Mapa. 2018.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M. De; SERVULO, E. F. C. **Caracterização de resíduos cervejeiros.** Florianópolis - SC, 2014.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass.** 2002.

MENA, L. E. H. **Estudo experimental da pirólise lenta de bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e caracterização do carvão vegetal.** 127 f. 2014. - Universidade Estadual de Campinas, 2014.

MME, M. D. M. E. E. **RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - EXERCÍCIO DE 2014.** Brasília - DF, 2015. p. 32.

MME, M. D. M. E. E. **RESENHA ENERGETICA BRASILEIRA - EXERCICIO DE 2018.** Brasília - DF, 2019.

MME, M. D. M. E. E. **RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA - EXERCÍCIO DE 2020.** Brasília - DF, 2021.

MUNIR, S. *et al.* **Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres.** Elsevier Ltd, 2009.

ORDÓÑEZ, Y. J. R. **Análise da decomposição térmica de palha de cana-de-açúcar em atmosferas inerte e oxidante mediante métodos termoanalíticos.** 164 f. 2016. - Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2016.

PACIONI, T. R. **Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água.** 183 f. 2017. - Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

PARASCANU, M. M. *et al.* **Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes.** Elsevier, 2016.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. **A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials.** 2007.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. **A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels.** 2005.

PROTÁSIO, T. de P. *et al.* **Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: Characterization and comparison with fossil fuels.** 2013.

RIBEIRO, N. S. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas carvão mineral-biomassa.** 97 f. 2017. - Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2017.

SALCEDO, Á. V. R.; GONZÁLEZ, A. F. R.; BURGOS, J. M. B. **Caracterización termogravimétrica de carbonizados de residuos provenientes de la uva Isabella (*Vitis labrusca*).** 2018.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos.** 2003.

SHEN, J. *et al.* **The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2010.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. **Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data.** 2005.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. **Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components.** 2002.

SILVA, J. C. G. da. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.** 120 f. 2017. - Universidade Federal da Paraíba, 2017.

SSE/SP - SECRETARIA DE SANEAMENTO E ENERGIA. **Balço Energético do Estado de São Paulo.** São Paulo - SP, 2006.

UFSC, U. F. de S. C.; ALBRECHT EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS, L.; IEL-SC, I. E. L. **Utilização de biomassa como fonte alternativa de energia.** Florianópolis - SC, 2010.

VIEIRA, A. A.; BRAZ, J. M. **Bagaço de cevada na alimentação animal.** 2009.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas.** 72 f. 2012. - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* **Aplicação de Processo Termoquímico como Aproveitamento de Resíduo Agroindustrial de Babaçu.** Florianópolis - SC, 2015.

XING, J. *et al.* **Estimating biomass major chemical constituents from ultimate analysis using a random forest model.** Elsevier, 2019.

APÊNDICE A – REVISÕES DE DADOS DA LITERATURA

Tabela 20 - Resumo de trabalhos da literatura sobre combustão de resíduos agroindustriais

REFERÊNCIA	BIOMASSA	m (mg)	F (mL min ⁻¹)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C min ⁻¹)	TAMANHO DE PARTÍCULA (um)	T (°C)
Lopes (2016)	Semente de Guaraná	10	50	5, 10, 15	-	25 – 900
Ordóñez (2016)	Palha de cana-de-açúcar	~ 3	50	(N ₂) 1,25, 2,5, 5, 10, 15, 20, 40 (ar) 2,5, 5, 10	510	25 – 900
Lira; Silva; Andersen (2014)	Bagaço da cana-de-açúcar Fibra da casca de coco Serragem de madeira Bagaço de caju	10	50	10	-	30 – 900
Jayaraman; Kok; Gokalp (2016)	Madeira de álamo Casca de avelã Farelo de trigo	10	50	10, 20, 30	-	25 – 1050
Álvarez et al. (2016)	28 diferentes biomassas	10	40	5, 10, 15, 20	500	0 – 900
Ribeiro (2017)	Bagaço de cana de açúcar – carvão mineral	5	100	10, 15, 20	63	0 – 700
Magdziarz; Wilk (2013)	Pellets Aveia	15	40	10, 40, 100	-	25 – 1000
Alves et al. (2017)	Palha de milho	10	50	20	< 106	25 – 900
Seye; Cortez; Gómez (2003)	Bagaço de cana-de-açúcar Palha de cana-de-açúcar Resíduos de madeira Capim Elefante	5	100	20, 60, 100	< 150	25 – 650

Fonte: Autoria Própria (2019)

Tabela 21 - Dados de caracterização físico-química de diferentes carvões e biomassas da literatura

Referência	Autoria própria (2021)	Alves et al. (2020a)	Pacioni (2017)	Domenico (2013)	Silva (2017)	Horst (2013)	Braz (2014)	Salcedo; González; Burgos (2018)				
Biomassa	RC	Resíduo de semente de Jaca	Borra de café	Bagaço de maçã	Sub. B	Linhito	Bagaço de cana	Casca de arroz	Capim elefante	Serragem de Pinus	Bagaço de uva	
Análise Elementar [% m/m l.u.c. ¹]	C	48,01	41,77	56,40	50,00	37,40	66,10	44,47	40,10	46,70	45,95	55,10
	H	6,83	6,36	7,00	5,60	3,80	4,00	5,85	4,70	5,70	7,46	8,41
	N	4,16	2,47	2,10	3,00	0,70	0,70	0,36	0,40	0,20	0,32	1,71
	S	0,64	0,56	0,30	<0,10	2,70	0,30	1,00	0,20	0,20	0,60	0,14
	O	37,36	42,21	34,30	41,30	9,90	23,50	48,32	38,30	46,50	34,32	34,64
	H/C	1,71	1,83	1,49	1,34	1,22	0,73	1,58	1,41	1,46	1,95	1,83
	O/C	0,58	0,76	0,46	0,62	0,20	0,27	0,81	0,72	0,75	0,56	0,47
Análise Imediata [% m/m b.s. ²]	CF	16,50	18,30	18,60	15,70	29,80	44,60	15,18	8,10	19,10	18,29	12,64
	MV	80,50	75,06	77,70	83,10	24,70	50,70	76,92	81,60	80,20	70,23	84,14
	U	2,40	-	-	-	-	-	8,58	10,90	11,10	7,32	67,70
	CZ	3,00	6,64	3,70	1,20	45,50	4,70	7,90	10,30	0,70	4,05	3,23
	MV/CF	4,88	4,10	4,17	5,29	0,82	1,14	5,08	10,07	4,20	3,84	6,65
Poder Calorífico [MJ/kg]	PCS	18,13³ 19,72⁴	17,15	24,30	19,80	15,23	-	17,35	15,83	17,50	18,72	20,59
	PCI	16,64³ 18,23⁴	15,86	22,70	18,50	14,27	-	16,07	14,80	16,25	17,09	18,75

Fonte: Autoria própria (2021)

¹ livre de umidade e cinzas; ² base seca; ³ calculado por AI; ⁴ calculado por AE.

Tabela 22 – Parâmetros bioenergéticos de diferentes biomassas

Referência	Biomassa	ρ_{bio} [GJ m ⁻³]	VC [GJ m ⁻³] ¹	Equivalência de combustíveis fósseis (L)				Potencial de retenção de CO ₂			
				Petróleo	Diesel	Óleo combustível	Gasolina	Petróleo	Diesel	Óleo Combustível	Gasolina
Autoria própria (2021)	RC	7,78	2,59	210,18	214,55	194,88	238,58	720,91	757,35	572,96	940,00
Alves et al. (2020a)	Resíduo de semente de jaca	8,67	1,31	234,18	239,05	217,14	265,82	803,84	843,84	638,39	1047,35
Braga et al. (2016)	Capim Elefante	3,29	0,48	88,76	90,62	82,32	100,76	304,46	319,91	242,02	397,02
Munir et al. (2009)	Bagaço de cana	2,30	0,44	62,00	63,30	57,50	70,39	212,67	223,46	169,05	277,32
	Casca de arroz	3,40	0,20	91,74	93,66	85,08	104, 14	314,67	330,63	250,12	410,32
Protásio et al. (2013)	Resíduo de café	4,41	0,89	119,04	121,53	110,40	135,13	408,30	429,01	324,56	532,42
	Serragem de Eucalipto	3,82	12,74	103,24	105,40	95,74	117,19	354,10	372,06	281,47	461,74

Fonte: Autoria Própria (2021)
¹ base seca