unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

IVONETE ÁVILA

AVANÇOS NAS PESQUISAS EM COMBUSTÃO E MITIGAÇÃO DE EMISSÕES NA GERAÇÃO DE ENERGIA: SISTEMATIZAÇÃO CRÍTICA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Guaratinguetá - SP
2018

IVONETE ÁVILA

AVANÇOS NAS PESQUISAS EM COMBUSTÃO E MITIGAÇÃO DE EMISSÕES NA GERAÇÃO DE ENERGIA: SISTEMATIZAÇÃO CRÍTICA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Tese de livre-docência de livre-docência apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de livre-docente em Termodinâmica.

Guaratinguetá - SP
2018

Ávila, Ivonete
A958a Avanços nas pesquisas em combustão e mitigação de emissões na geração de energia: sistematização crítica da produção científica / Ivonete Ávila – Guaratinguetá, 2018.
91 f.: il.
Bibliografia: f. 72-87

Tese (Livre-Docência) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.

1. Combustão. 2. Biomassa. 3. Carvão – Combustão. I. Título.

CDU 662.611

Luciana Máximo
Bibliotecária CRB-8/3595

DADOS CURRICULARES

IVONETE ÁVILA

NASCIMENTO	29.07.1964 – Criciúma / SC
FILIAÇÃO	Affonso Câmara Ávila Zelinda Milanez Ávila
1992/2000	Graduação em Engenharia Química (nome do curso e titulação) Universidade Federal Fluminense, UFF
2001/2002	Especialização em Gestão da Qualidade na Indústria de Alimentos Universidade Estadual de Londrina, UEL
2002/2003	Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho Universidade Estadual de Londrina, UEL
2003/2005	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade de São Paulo, USP.
2005/2008	Doutorado em Engenharia Mecânica Universidade de São Paulo, USP
2008/2010	Pós-Doutorado em Engenharia Mecânica Universidade de São Paulo, USP
2010/2011	Estágio Pós-Doutoral – *Visitor in the School of Engineering Science* University of Southampton, Inglaterra
2011/2012	Pós-Doutorado em Engenharia Mecânica Universidade de São Paulo, USP

... de modo especial ao meu marido, Carlos, pelo apoio incondicional que permitiu meu crescimento pessoal e profissional;

aos meus pais Affonso (*in memoriam*) e Zelinda pelos ensinamentos e exemplos de vida;

às minhas filhas Maísa e Diana que me fizeram uma pessoa mais paciente, tolerante e feliz.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Energia da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Guaratinguetá, pelo apoio, que foram essenciais para a criação do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC_3);

aos colegas e amigos do Departamento de Energia, em especial ao Prof. Dr. João A. de Carvalho Jr. e Prof. Dr. José A. Perrella Balestieri que acreditaram no meu potencial e contribuíram de forma significativa para o meu desenvolvimento na docência;

aos demais amigos e colegas do Departamento de Energia, em especial aos professores Alex M. Bimbato, Celso E. Tuna, Eliana V. Canettieri, Luiz Roberto Carrocci, Luiz F. C. Nascimento, José A. Matelli, Maria Luiza de A. Peixoto, Maurício A. Zanardi e Pedro M. Sobrinho e Petronio M. Tanisho pela de convivência e apoio;

aos pesquisadores colaboradores Prof. Dr. Carlos M. R. Luna e Gretta A. L. F. Arce pelo apoio nas coorientações de meus alunos, sendo fundamentais para o crescimento do grupo de pesquisa do LC_3;

aos meus atuais orientados do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UNESP, Campus de Guaratinguetá, Fábio R. Vieira, Fernando M. P. Balestieri, Kely R. M. Vieira, Miriam R. de Oliveira, Natália da S. R. Galina, Tatiane T. da Cruz e também aqueles que defenderam, sem os quais este trabalho não teria sido possível;

aos meus alunos de iniciação científica de graduação e de ensino médio, em especial ao Vitor de O. Facio, Felipe R. Francischetti, Renan C. Oliveira, João P. V. Barbosa, João M. de T. Silva, Victor Barbosa Nunes, Ingrid S. Massacani e Nicholas R. P. Silva, que colaboraram e deram a oportunidade aos meus orientados de exercerem o papel de coorientadores;

aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Energia, em especial ao Antonio A. M. Rizzato e Rodolfo dos Santos, pelo suporte na montagem dos sistemas experimentais do LC_3;

aos meus eternos orientadores e amigos, Fernando E. Milioli e Paula M. Crnkovic, que foram fundamentais no meu desenvolvimento como pesquisadora, deixo minha sincera gratidão;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), ao Conselho Nacional Pesquisas (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPEs) pelo apoio e suporte financeiro dado às pesquisas desenvolvidas.

“Nos campos da observação, a chance favorece apenas a mente preparada”.

Louis Pasteur

RESUMO

Nesta tese relata-se as linhas de pesquisa em que a docente atuou após o seu doutorado, relacionadas à geração de energia, abordando os seguintes tópicos: características físico-química das matérias primas; processos termoquímicos de conversão e processos de captura de carbono. As produções científicas aqui descritas foram resultados das pesquisas de pós-doutorado da docente e de seus orientados de graduação e pós-graduação, além de supervisões de pós-doutorado e colaborações. Dentre as principais contribuições dos artigos publicados, cita-se o estabelecimento de uma relação direta entre a energia de ativação e o atraso de ignição. A combinação entre os resultados obtidos nas análises físico-químicas e do comportamento da fluidinâmica de combustíveis alternativos renováveis também foi investigada a fim de prever os parâmetros de combustão para os materiais estudados sob condições de combustão em sistema fluidizado. Nas investigações sobre tecnologia de captura e sequestro de carbono, o potencial na aplicação de matérias-primas foi avaliado para minimizar o tempo de testes, uso de recursos e impacto ambiental. Também foi possível obter uma correlação entre a eficiência da dessulfurização com as mudanças nas características físicas da matéria-prima, considerando o desenvolvimento do bloqueio de poros durante a reação gás-sólido entre o dióxido de enxofre e a dolomita. A partir das pesquisas desenvolvidas pela docente foi também possível construir uma infraestrutura adequada no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC_3) para formar um grupo de pesquisa, visando a área de combustão e mitigação de emissões provenientes da geração de energia.

PALAVRAS-CHAVE: Caracterização físico-química. Combustão. Captura de carbono. Dessulfuração. Biomassa. Carvão. Serpentinito.

ABSTRACT

This thesis reports the research lines in which the author developed after her doctorate, related to the energy generation, addressing the following topics: physical-chemical characteristics of raw materials; thermochemical conversion processes and evaluation and carbon capture processes. The scientific output described in this thesis have resulted from postdoctoral researches of the author and data obtained by undergraduate, graduate, and postgraduate students advised by the author, as well as results of collaborations. Among the leading contributions of the author's papers, it is mentioned the establishment of a direct relation between the activation energy and the ignition delay. The combination of the results of the physicochemical properties and the hydrodynamic behaviour of alternative renewable fuels were also investigated to predict the combustion parameters for the studied materials under fluidised bed combustion conditions. In the investigations on carbon capture and sequestration technology, the potential in the application of raw materials was evaluated to minimise the time of tests, resource use, and environmental impact. From the researches developed by the author, it was also possible to construct an adequate infrastructure in the Laboratory of Combustion and Carbon Capture (LC_3) to form a research group, aiming the area of combustion and mitigation of emissions from the generation of energy.

KEYWORDS: Physical-chemical characterization. Combustion. Carbon capture. Desulphurisation. Biomass. Coal. Serpentinite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Linhas de pesquisas desenvolvidas pela docente na área de energia após seu doutorado. 15

Figura 2: Representação simplificada do processo de pirólise. 36

Figura 3. Número de publicações referente aos processos de CM, Ca-L e Ox-C classificados por: (a) últimos 10 anos, (b) paises que mais publicam e (c) por área que mais publicam. 42

Figura 4. Rotas do processo CM. 44

Figura 5. Processo de carbonatação mineral direta e indireta na rota gás-sólido. 45

Figura 6. Esquema típico do processo de *Ca-Looping* na pós-combustão. 49

Figura 7. Esquema típico do processo de oxicombustão. 52

Figura 8. Representação de um sistema de oxicombustão atmosférico do carvão com unidade de limpeza dos gases de exaustão. 52

Figura 9. Quantidade de publicações estratificada por ano. 62

Figura 10. Quantidade de citações estratificadas por artigo. 63

Figura 11. Quantidade de citações estratificadas por ano. 63

Figura 12. Percentual de artigos estratificados pelo Qualis (Engenharias III). 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais adotadas em TGA para a determinação da análise imediata. 23

Tabela 2: Rendimentos típicos do produto (%m - base seca) obtidos para diferentes condições de pirólise da madeira. 37

Tabela 3. Números de artigos publicados na base de dados do Scopus relacionados aos processos de Carbonatação Mineral, *Calcium Looping* e Oxicombustão. 41

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Resumo dos materiais e condições aplicadas nos artigos publicados. 59

Quadro 2. Artigos com mais citações, classificando a docente como índice h6. 65

Quadro 3. Contribuições e lacunas científicas identificadas nos artigos da docente que foram mais citações na base do Scopus. 69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
1.1 ENERGIA RENOVÁIS E TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CARBONO 12
1.2 OBJETIVO 14
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE 14
2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS 17
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 17
2.1.1 Redução e seleção de tamanho de partículas 17
2.1.2 Caracterização física-geométrica dos particulados 18
2.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS 20
2.2.1 Análise Imediata 21
2.2.2 Análise elementar 23
2.2.3 Poder Calorífico 24
2.3 MÉODOS PARA A AVALIAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS E MINERAIS SILICATOS 25
2.3.1 Potencial de hidrogênio 25
2.3.2 Parâmetros de combustão e sinergismo entre os combustíveis 26
2.3.3 Parâmetros cinéticos de combustíveis 27
2.3.4 Potencial Teórico de Carbonatação 28
3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO 30
3.1 ANÁLISE TÉRMICA APLICADA NA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA 30
3.2 SISTEMAS DE FLUIDIZAÇÃO APLICADOS À BIOMASSA 33
3.3 PIRÓLISE DA BIOMASSA EM REATOR DE LEITO FIXO 35
4 PROCESSOS DE CAPTURA DE CARBONO 40
4.1 RELEVANCIA DAS TECNOLOGIAS CCS 40
4.2 CARBONATAÇÃO MINERAL (CM) 43
4.3 CALCIUM LOOPING 47
4.4 OXICOMBUSTÃO 51
5 SISTEMATIZAÇÃO CRÍTICA DA PRODUÇÃO ACADÊMICA 56
5.1 APRESENTAÇÃO 56

5.2 PUBLICAÇÕES EM NÚMEROS QUANTITAVOS E QUALITATIVOS 58
5.3 ANÁLISE CRÍTICA DOS ARTIGOS MAIS CITADOS 64
6 CONCLUSÃO 70
REFERENCIAS 72
APÊNDICE A – Lista dos Artigos Avaliados 88
ANEXO A – Relatório de Citação do Scopus e WoS 91

1 INTRODUÇÃO

1.1 ENERGIA RENOVÁIS E TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CARBONO

Os combustíveis fósseis são importantes fontes de energia, representando 80-85% do total do consumo de energia global, sendo que 31,3% de toda energia mundial em 2014 era proveniente do petróleo (IEA, 2016). No Brasil, considerando este mesmo ano, o petróleo representou 42,8% de toda a energia primária do país (EPE, 2016). A aplicação de fontes alternativas de energia, como a hidráulica, solar, eólica e biomassa, vem se tornando cada vez mais relevante em substituição aos fósseis, de forma parcial ou total. Os fósseis possuem vantagens, dentre as quais citam-se a abundância na oferta, elevada densidade energética, facilidade de uso e armazenamento, uso de infraestrutura existente e baixo custo (OLAJIRE, 2013). De 1971 a 2014, a utilização de biocombustíveis em todo o mundo aumentou 2%, sendo que em 2014, os biocombustíveis, juntamente com os resíduos municipais e industriais, representaram 10,2% da energia mundial produzida (IEA, 2016).

Apesar de sua importância na matriz energético nacional e mundial, o uso de combustíveis fósseis enfrenta, atualmente, grandes desafios devido à grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) liberada na atmosfera em decorrência da geração de energia (OLAJIRE, 2013). As últimas três décadas tem sido sucessivamente mais quente na superfícies da terra que qualquer década precedente desde 1850. No hemisfério norte o período entre 1983-2012 foi, provavelmente, o mais quente dos últimos 30 anos (IPCC, 2014). Desta forma, o sistema climático está mostrando sinais inequívocos do aquecimento global, resultando em aumentos médios das temperaturas oceânicas e do ar, além do nível do volume médio do mar. Com estas mudanças climáticas, resultaram mudanças em muitos sistemas naturais, bem como na agricultura e caça nas regiões árticas, com previsão de se tornar ainda mais extremas (BLAMEY et al., 2010; IPCC, 2014).

As mudanças nas concentrações de gases de efeito estufa (GHG - *Greenhouse Gas*) são os principais fatores que contribuíram para o aumento da temperatura, sendo o CO_2 a principal emissão antropogênica responsável pelo aquecimento global (HERZOG, 2001; SHIMIZU et al., 1999; WANG; LIN; SUZUKI, 2007). Embora o efeito da emissões de CO_2 na atmosfera seja controverso, há um consenso geral que o aquecimento global e o aumento dos GHG estão diretamente ligados (HERZOG, 2001; IPCC, 2014; SHIMIZU et al., 1999). A redução das emissões dos GHG e a mitigação das consequências negativas provenientes da mudança climática são desafios urgentes, uma vez que modelos matemáticos estimam um aumento de

1,1-6,4 K na temperatura global para este século e um provável aumento de 0,18-0,59 m no nível médio do mar global (BLAMEY et al., 2010). Assim, órgãos ambientais recomendam fortemente que os governos implementem políticas para a criação de incentivos para atenuar as alterações climáticas.

O conceito de tecnologia ecologicamente amigável, refere-se à relação entre os aspectos ambientais no desenvolvimento tecnológico (JABBOUR, 2010). Estas visam proteger o meio ambiente, pelo uso de tecnologias menos poluentes e de recursos de forma mais sustentável, quando comparadas às tecnologias que vierem a substituir (BARBIERI, 1997).

A crescente demanda de energia e, consequentemente o aumento nas emissões de GHS, leva à necessidade de introduzir novas soluções usando tecnologia ecologicamente amigável para diminuir o impacto ambiental decorrente da geração de energia. As tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS - *Carbon capture and storage*), reconhecidas pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) são essenciais para a mitigação dos efeitos das alterações climáticas causadas pelas emissões de CO_2 na atmosfera. Estas consistem na separação do CO_2 provenientes, principalmente, de centrais geradoras de energia.

Além da aplicação de tecnologias CCS, outra alternativa para a mitigação dos GHS refere-se à substituição, parcial ou integral, dos combustíveis fosseis pelas fontes renováveis, como a biomassa, sendo esta uma das medidas chaves na geração de energia. Esta é a única energia sustentável baseada em carbono, que pode ser convertida em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos através de processos de conversão física, química e biológica (DEMIRBAS, 2007). Os recursos a partir da biomassa podem se tornar uma fonte de energia local confiável e renovável para substituir os combustíveis fósseis, uma vez que estão disponíveis em quase todos os lugares do planeta.

Dessa forma, a questão de pesquisa que norteou as pesquisas desenvolvidas pela docente foi: há solução para a mitigação das emissões de CO_2 na atmosfera provenientes de sistemas de geração de energia?

A resposta a esta questão tem motivado o mundo, mais fortemente a Europa, em apoiar e investir em projetos visando a eficiência energética, energias renováveis e tecnologias de baixo carbono. Este cenário motivou a docente em desenvolver pesquisas no uso de biomassa e a aplicação de tecnologias CCS em sistemas de geração de energia, como mostra este texto que sistematiza criticamente parte de sua obra, alcançada após o seu doutorado de modo a

evidenciar a originalidade de sua contribuição na área de energia.

1.2 OBJETIVO

O objetivo principal desta tese é agrupar de forma sistematizada as pesquisas realizadas pela docente na área de energia, voltadas à aplicação de tecnologia ecologicamente amigável, sendo abordadas as pesquisas que visam o uso de biomassa e tecnologias de captura de carbono.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O texto que sistematiza criticamente parte da obra da docente está estruturada em seis capítulos, sendo que neste primeiro capítulo é apresentada a introdução, o objetivo e organização do texto.

Nos capítulos posteriores são apresentados os temas abordados nas publicações selecionadas para a análise crítica, contendo informações sobre as técnicas utilizadas, baseadas principalmente em artigos científicos, normas e textos técnicos. Nos trabalhos publicados pela docente foram aplicadas diferentes técnicas de caracterização e tipos de sistemas experimentais, além de estudos teóricos e de simulação. Métodos de planejamento e análise estatística de experimentos, como o método de Taguchi e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foram aplicadas em algumas das publicações. Nas pesquisas foram considerados combustíveis fósseis e renováveis, sendo que todos os estudos foram voltados para a área de energia. Considerando a diversidade dos temas desenvolvidos pela docente, na Figura 1 ilustra-se de forma resumida as linhas de pesquisas desenvolvidas pela docente e como elas estão relacionadas no âmbito da geração de energia, sendo eu os temas abordados são classificadas em três grupos:

I. Caracterização das Matérias Primas;

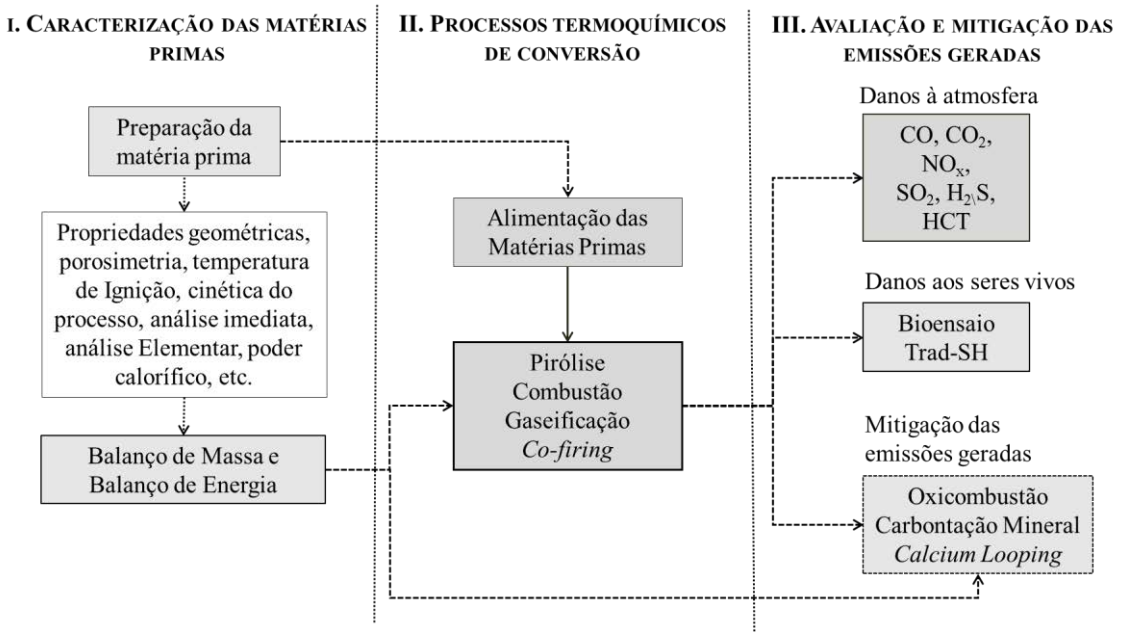
II. Processos termoquímicos de Conversão;

III. Avaliação e mitigação das emissões geradas.

Considerando a classificação ilustrada na Figura 1, descreve-se no capítulo 2 as principais técnicas utilizadas na caracterização das matérias primas (Grupo I). Dentre as técnicas utilizadas, a análise térmica é fundamental, pois a partir dela é possível simular processos reativos e obter parâmetros cinéticos da decomposição térmica de combustíveis e de outras matérias primas. As caracterizações físico-químicas das matérias primas também possibilitam desenvolver as equações de balanços de massas e de energia. Os principais combustíveis sólidos

caracterizados nas pesquisas da docente foram o carvão mineral, biomassas lignocelulósicas, sebo bovino e glicerol. Os combustíveis na fase líquida avaliados foram: etanol, diesel e biodiesel.

Figura 1. Linhas de pesquisas desenvolvidas pela docente na área de energia após seu doutorado.



Fonte: Autoria própria.

O capítulo 3 é dedicado aos trabalhos publicados pela docente que foram classificados no Grupo II. Estes referem-se aos estudos experimentais da conversão termoquímica de combustíveis, nos quais foram utilizados sistemas de leito fluidizado e leito fixo, além de investigações conduzidas em sistema de análise térmica (simulando atmosferas de pirólise, combustão e oxicombustão). A utilização da biomassa em reatores de leito fluidizado é ainda restrita devido à falta de conhecimento a respeito das propriedades de suas partículas e comportamento fluidodinâmico. Há também a dificuldades na fluidização de partículas de biomassa devido a sua geometria e baixa massa específica. Estas informações são importantes para prever o comportamento das partículas de biomassas quando utilizadas em tais sistemas de forma a contribuir para melhorar o desempenho de equipamentos industriais.

No capítulo 4 são descritas as pesquisas desenvolvidas pela docente classificadas no Grupo III que visam a mitigação das emissões geradas nos processos que causam danos ao meio ambiente. Os processos que atualmente a docente desenvolve referem-se, principalmente, aos processos de captura de carbono, utilizando materiais calcários, serpentinitos e biomassa

aplicados na carbonatação mineral (CM), *calcium looping* (Ca-L) e oxicombustão. Para a análise das publicações da docente, foram inclusas também as publicações que visam os impactos das emissões de SO_2 liberados na combustão do carvão, com o uso de calcários em sistemas de leito fluidizado. Também foi inclusa uma publicação em que se utiliza um biosensor na avaliação dos efeitos das emissões em organismos vivos.

A fim de analisar a evolução das pesquisas desenvolvidas após seu doutorado, o capítulo 5 é dedicado à análise crítica dos artigos publicados pela docente nos temas abordadas nos capítulos 2, 3 e 4. Foram listadas 22 publicações, sendo que as 6 principais publicações (mais citadas) são comentadas de forma a identificar suas contribuições e lacunas que ainda precisam ser preenchidas.

Finalmente, no capítulo 6 apresentam-se as conclusões e indicação das contribuições futuras em decorrência da continuidade nas pesquisas em que a docente atua.

Ressalta-se ainda que este trabalho descreve os avanços nas pesquisas desenvolvidas pela docente e por seus orientados, fortalecendo as linhas de pesquisas do departamento em que a mesma atua.

2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

As pesquisas envolvendo a caracterização de matérias primas desenvolvidas pela docente foram propostas para avaliar o potencial dos combustíveis renováveis em substituição aos combustíveis tradicionais. Os combustíveis fósseis como carvão, diesel e gasolina, foram estudados de forma a comparar suas características com os combustíveis renováveis, bem como utilizá-los em misturas com materiais renováveis.

Além dos combustíveis, a docente também caracterizou matérias primas aplicadas na mitigação dos efeitos das emissões no meio ambiente. Neste caso, foram utilizados materiais calcários (calcita e dolomita) para aplicação em sistemas de leito fluidizado (sorção de SO_2 liberado na combustão de carvão) e em tecnologia de captura de carbono (sorção de CO_2 em processos de *calcium looping*, CaL). Ainda para aplicação em tecnologias de captura de carbono, foram também avaliadas rochas silicatos (serpentinitos) para uso na carbonatação mineral (CM).

Assim, no presente capítulo são apresentadas as metodologias e técnicas aplicadas aos combustíveis (fósseis e renováveis) e matérias primas utilizadas para a redução dos impactos causados pelas emissões geradas nos processos de conversão termoquímica, baseando-se na literatura e normas empregadas.

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1 Redução e seleção de tamanho de partículas

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas estão susceptíveis a certo grau de incerteza. Para que se obtenha um resultado analítico com uma confiabilidade aceitável é necessário manter esta incerteza em níveis baixos. A primeira fase das análises físico-químicas refere-se à amostragem, que passa por uma preparação previa a fim de se obter uma amostra representativa, que seja suficiente, de uma porção do material como um todo (HOENIG; KERSABIEC, 1996).

A preparação de amostras sólidas, na maioria das vezes, inclui vários estágios, dentre os quais estão a amostragem e homogeneização inicial, moagem de uma alíquota, o que pode as vezes ocorrer contaminações dos recipientes utilizados ou do ambiente (HOENIG; KERSABIEC, 1996). Assim, cuidados devem ser tomados para evitar os erros de determinação

relacionados à procedimentos ineficientes, falta de treinamento do operador ou dificuldades no controle de qualidade.

Para combustíveis (fósseis e renováveis) na fase sólida, de modo geral é necessário fazer a preparação prévia das amostras de forma a deixá-los com tamanhos médios de partículas de acordo com a norma utilizada nas análises físico-químicas. De acordo com a ASTM E1757[1], a prática da pré-preparação abrange uma maneira reprodutível de melhorar e adequar as amostras em um material uniforme para análise composicional.

Para o caso de matérias primas utilizadas em processos de captura de carbono, como calcários e minerais silicatos, o processo mecânico de redução de partículas é denominado por "ativação mecânica" (DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014). (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). Como estas matérias primas são mais complexas, o processo de moagem possibilita que o material seja ativado mecanicamente devido à redução do tamanho das partículas.

É comum utilizar diferentes métodos para a redução de tamanho de partículas, que dependendo da análise recomenda-se granulometrias médias menores que 300 μm. Assim, podem ser aplicados diferentes tipos de equipamentos, dentre os quais estão os britadores, moinhos de facas, de esferas ou de alta energia e galgas. A escolha do equipamento dependerá da característica da amostra.

Para as análises imediatas, elementares e de poder calorífico, recomenda-se que o tamanho de partículas não seja superior a 250 μm (60 mesh), sendo que as amostras de carvão e coque devem ser preparadas de acordo com as normas ASTM D2013[2] e D346[3], respectivamente. No caso da biomassa, segue-se a norma ASTM E1757[1] para a preparação das amostras para as análises composicional. Estas normas recomendam também que as divisões da amostra bruta sejam feitas em duplicadas e pelo mesmo operador, usando as mesmas peneiras de forma a garantir a repetibilidade dos ensaios.

2.1.2 Caracterização física-geométrica dos particulados

Uma importante caracterização física utilizada em sistemas particulados, refere-se ao

[1] ASTM E1757: Preparation of Biomass for Compositional Analysis
[2] ASTM D2013: Preparing Coal Samples for Analysis
[3] ASTM D346: Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis

conhecimento de propriedades das partículas, dentre as quais citam-se a granulometria média, esfericidade, massa específica (real, aparente e volumétrica).

Após a redução do tamanho de partículas, a seleção é executada a fim de se obter uma distribuição normal de tamanho de partículas, ou uma granulometria média obtida entre duas peneiras consecutivas. O tamanho da partícula é selecionado a partir do diâmetro de abertura da malha da peneira utilizada.

Partículas com forma esférica é caracterizada por seu diâmetro, porém partículas de combustíveis (carvão e, principalmente, biomassa) e rochas (minerais silicatos e calcários) possuem formas irregulares. Na distribuição de tamanho de partículas, estima-se o diâmetro médio de uma mistura de partícula em uma determinada amostra, sendo desconsiderada a esfericidade (HOWARD, 1989).

O diâmetro médio de uma amostra de partículas, também conhecido como diâmetro de Sauter ($d_{p,S}$), é obtido a partir da fração mássica (x_i) de partículas com diâmetro d_{pi} retida em cada peneira, sendo calculado o valor de $d_{p,S}$ de acordo com a equação [1].

$$d_{p,S} = \frac{1}{\sum\left(\frac{x_i}{d_{pi}}\right)} \qquad [1]$$

A esfericidade (Φ) é definida como a razão entre a área superficial de uma esfera com o mesmo volume da partícula e a área superficial da partícula (HOWARD, 1989). Esta propriedade tem um efeito sobre a fluidodinâmica do leito fluidizado, sendo determinada pela equação [2].

$$\Phi = \frac{d_{CI}}{d_{CC}} \qquad [2]$$

sendo d_{CI} e d_{CC} os diâmetros dos círculos inscritos e circunscritos ao contorno da projeção da partícula sobre um plano de repouso estável.

A determinação da massa específica aparente é obtida por meio de picnômetro. No caso da biomassa, utiliza-se éter de petróleo ou n-heptano e para o material inerte é utilizada água como fluido. A massa específica aparente das partículas (ρ_{ap}) é determinada a partir do volume deslocado por uma massa de partículas (m_s). O volume deslocado representa o volume das partículas (incluindo seus poros) no interior do picnômetro (V_s). A massa específica aparente é

calculada segundo a equação [3].

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_s} \qquad [3]$$

A determinação da massa específica volumétrica (*bulk*) é obtida por meio de uma proveta graduada com uma massa de amostra conhecida, nivelando-se a superfície para a medida da altura. A massa específica volumétrica é dada pela razão entre a massa (m) e o volume do leito empacotado de partículas (V_{lp}), definida pela equação [4].

$$\rho_{vol} = \frac{m}{V_{lp}} \qquad [4]$$

A determinação dos parâmetros fluidodinâmicos da fluidização das partículas, tais como a queda de pressão, velocidade de mínima fluidização (U_{mf}), expansão do leito, regime do escoamento e a avaliação do índice de mistura e desenvolvimento de segregação, no caso de misturas de partículas, constitui a caracterização fluidodinâmica.

A queda de pressão produzida pelo material no leito é determinada por intermédio de manômetros. Os dados da flutuação da pressão podem ser usados como uma ferramenta não-intrusiva na caracterização do regime do escoamento no leito fluidizado (ZHANG; JIN; ZHONG, 2009). As flutuações de pressão são dominadas pelo comportamento das bolhas que escoam no leito. O desvio padrão do sinal da queda de pressão é usado para identificar diferentes regimes de escoamento. O desvio padrão "σ", da pressão pode ser calculado pela equação [5].

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i-1}^{N}(p_i - \bar{p})^2} \qquad [5]$$

sendo *N* o número de medidas no tempo, p_i é a pressão num ponto na série temporal (i=1,2,...N) e $\bar{p}$ e a pressão no tempo médio no intervalo examinado.

2.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Dente os combustíveis de maior uso, o gás natural possui uma composição considerada mais simples, consistindo principalmente de metano (CH_4). Entretanto, a determinação da composição molecular de líquidos e sólidos são muito mais limitadas, uma vez que são geralmente misturas complexas de um grande número de espécies de hidrocarbonetos, no caso

de líquidos, e estruturas complexas, no caso de sólidos (FLAGAN; SEINGELD, 1988).

Para combustíveis líquidos, os dados utilizados para predizer o comportamento dos mesmos sob condição de queima, bem como para utilizar nos balanços de massa e energia, são obtidos pelas medidas da composição elementar do combustível. Para os combustíveis sólidos, além da análise elementar, os mesmos são caracterizados pela análise imediata, na qual se quantifica principalmente o percentual de carbono. O valor do poder calorífico, na qual é medida da liberação de calor durante a combustão completa, também é uma importante análise utilizada na caracterização de combustíveis (FLAGAN; SEINGELD, 1988).

Geralmente são seguidas as normas internacionais na determinação da composição físico-química dos combustíveis e matérias primas, uma vez que são as mais aceitas para publicação dos trabalhos em periódicos internacionais, facilitando também a comparação com resultados de referências internacionais.

No caso de amostras na fase sólida, previamente aos ensaios físico-químicas, é necessário executar a preparação da amostra de forma a obter uma amostra homogênea e representativa e, assim, esta etapa faz parte da análise composicional de combustíveis.

Além das técnicas descritas mais detalhadamente na sequência, ressalta-se que nos artigos da docente, outras técnicas complementares foram abordadas em seus trabalhos publicados. Dentre estas, citam-se a microscopia eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), porosimetria por adsorção de nitrogênio (PA-N_2), análise composicional (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), difração de raio-X (DRX) e fluorescência de raio-X (FRX) que também foram importantes na discussão dos resultados publicados.

2.2.1 Análise Imediata

Pela determinação da análise imediata, ou *Proximate Analysis* do inglês, é possível fazer uma estimativa da eficiência da matéria-prima, bem como do rendimento de subprodutos de combustível em sistemas utilizados na geração de energia (CHIANG; CHIEN; LU, 2012). Esta análise é essencial ao propor a utilização combustíveis alternativos, como a biomassa, na geração de energia (TORQUATO et al., 2017).

As análises imediatas de combustíveis fósseis são determinadas por métodos internacionais, obtendo-se o conteúdo de umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF)

e cinzas (CZ) da amostra. Na norma ASTM D3172[4] define-se a análise imediata e lista-se os métodos necessários para a determinação de U (D3173[5]), CZ (D3174[6]) e MV (D3175[7]) de carvões, sendo que o CF é obtido por diferença, como mostra a equação [6].

$$\%C = 100 - (\%U + \%MV + \%CZ) \quad [6]$$

Para a biomassa lignocelulósica é comum utilizar a norma ASTM E870[8] proposta para combustíveis de madeira, sendo que nesta norma define-se a análise imediata e cita-se as normas para a determinação U (E871[9]), CZ (D1102[10]), MV (E872[11]), sendo que o CF é também determinado pela equação [6].

De acordo com Karatepe e Küçükbayrak (1993), os métodos padrão para a análise imediata são tediosos, consomem tempo e dependem da habilidade do operador e, que devido a isto, a análise termogravimétrica (TGA) é uma alternativa, pois estas envolvem mudanças da massa sob determinadas condições de temperatura, tempo e atmosfera. Os autores propuseram uma programação TGA de temperatura e atmosfera reativa similar a análise imediata descrita na ASTM, obtendo-se uma boa concordância entre as metodologias aplicadas para 24 amostras de linhito provenientes de diferentes reservas de carvão da Turquia.

Mayoral et al. (2001) também avaliaram o uso da TGA para a análise imediata de carvões e concluíram que em algumas condições experimentais propostas na literatura não foi possível determinar o ponto final do processo de devolatilização. Porém, os autores relatam que de modo geral houve uma boa concordância dos resultados com os resultados obtidos pelo método ASTM.

O método proposto por Karatepe e Küçükbayrak (1993) é amplamente aplicado para a análise imediata, tanto para carvões como para biomassa, mesmo tendo o método ASTM D7582[12] para esta determinação por TGA. Na Tabela 1 são apresentadas as condições experimentais adotadas por Karatepe e Küçükbayrak (1993) para a determinação a análise

---

[4] ASTM D3172: Proximate Analysis of Coal and Coke
[5] ASTM D3173 / D3173M - 17ª: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke
[6] STM D3174 - 12: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal
[7] ASTM D3175 – 17: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke
[8] ASTM E870: Analysis of Wood Fuels
[9] ASTM E871 - 82(2013): Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels
[10] ASTM D1102 - 84(2013): Standard Test Method for Ash in Wood
[11] ASTM E872 - 82(2013): Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels
[12] ASTM D7582: Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis

imediata utilizando-se a TGA.

Tabela 1. Condições experimentais adotadas em TGA para a determinação da análise imediata.

Análise	*Massa (mg)*	*β (°C/min)*	*Set point (°C)*	*Hold (min)*	*Atmosfera*
Análise Imediata	10 ±0.5	20	110	30	Nitrogênio
		40	950	10	Nitrogênio
		-20	750	60	Ar Sintético

Nota: β: razão de aquecimento; Set point: temperatura inicial da isoterma; Hold: tempo de isoterma.

Fonte: Adaptado do método proposto por Karatepe; Küçükbayrak (1993).

Em estudo recente, Torquato et al. (2017) propõem uma nova abordagem para realizar a análise imediata para biomassa por TGA, considerando a quantificação do carbono presente nos MV e CF. No método proposto, os autores substituíram o nitrogênio empregado no gás de arraste pelo dióxido de carbono e temperatura de 600 °C para a determinação dos MV (ASTM aplica 950 °C). De acordo com os autores, a metodologia proposta forneceu resultados com baixa incerteza, quando aplicada para materiais complexos como a biomassa lignocelulósica.

2.2.2 Análise elementar

No caso da análise elementar de combustíveis, denominada também por *Ultimate Analysis* no inglês, se quantifica o carbono (C), o hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Os elementos C, H e N são determinados simultaneamente como produtos gasosos, a partir do dióxido de carbono, vapor de água e nitrogênio. É comum também fazer a determinação de enxofre (S), principalmente para carvão, e cloro (Cl).

No caso do carvão, se utiliza a ASTM D5373[13], para a determinação do teor de C, H e N. Para a obtenção o teor de O é necessário proceder previamente a Análise Imediata, sendo o O determinado pela equação [7].

$$\%O = 100 - (\%U + \%CZ + \%H + N) \qquad [7]$$

[13] ASTM D5373: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke

Caso seja também necessária a determinação do teor de Cl e S, deve-se incluir também estes elementos na equação [7], sendo que há normas ASTM específicas para a determinação destes elementos. Nota-se que há a necessidade de conversão para base seca, uma vez que na análise elementar, normalmente o teor H refere-se também a sua presença na umidade. Assim, utiliza-se a relação de 1 mol H_2O = 18 g, sendo 2/18 de H e 16/18 de O. O resultado é apresentado em % massa em base seca sem cinzas.

2.2.3 Poder Calorífico

Por definição, o poder calorífico do combustível refere-se à quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa por unidade de massa do combustível, dado em kJ/kg (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008; RIBEIRO, 2002). O poder calorífico é denominado por poder calorífico superior (PCS) ou inferior (PCI) quando nos valores obtidos são considerado a água na fase líquida ou vapor, respectivamente, na temperatura de referência de 25 ^oC (CARVALHO JR.; MCQUAY, 2007).

O poder calorífico refere-se a um valor positivo igual ao módulo da entalpia de combustão (MORAN et al., 2018). Este calor liberado é medido a partir dos produtos e reagentes que se encontram no mesmo estado termodinâmico, porém pode ocorrer variações na pressão entre o estado inicial (reagentes) e o estado final (produtos) devido à variação do número de mols entre estes estados. Para combustíveis simples, em que a fórmula química do mesmo é conhecida, é possível aplicar o conceito de conservação de energia para sistemas reagentes e calcular a entalpia de combustão, considerando os valores de entalpia de formação dos reagentes e produtos tabelados (a 25^oC e 1 atm) (CARVALHO JR.; MCQUAY, 2007; MORAN et al., 2018). Entretanto, há uma grande quantidade de combustíveis que são compostos de várias substâncias químicas, com composição que podem variar consideravelmente, não sendo possível encontrar suas entalpias de formação em tabelas (MORAN et al., 2018), como por exemplo para combustíveis renováveis e carvão mineral.

As medições de PCS em laboratório podem ser obtidas em bomba calorimétrica, seguindo-se normas ASTM específicas para diferentes tipos combustíveis, considerando-se a fase de agregação (sólido ou líquida) e tipo de combustível (fósseis ou renovável). A partir do PCS obtido em bomba calorimétrica, calcula-se o PCI pela subtração do calor latente de condensação da umidade nos produtos de combustão (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

Além da bomba calorimétrica, a literatura apresenta diversas propostas empíricas para o

cálculo do PCS ou PCI considerando-se a composição obtida pela análise elementar ou análise imediata (COOPER; KIM; MACDONALD, 1999; DEMIRBAŞ, 2001; NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012; PARIKHA; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005). Uma outra equação bastante utilizada para estimar o valor da PCS refere-se à aproximação de DuLong desenvolvida para o carvão mineral, equação [8], sendo considerado no cálculo os valores de teor de C, H, O e S obtidos na análise elementar (COOPER; KIM; MACDONALD, 1999).

$$PCS = 14.544C + 62.028(H - 0{,}125O) + 4.050S \quad [8]$$

O poder calorífico é dado importante na avaliação de um combustível, uma vez que determina o valor energético do mesmo. O projeto do reator, bem como o controle de uma combustão de combustíveis tradicionais ou renováveis, depende do conhecimento do poder calorífico da matéria prima a ser utilizada.

2.3 MÉODOS PARA A AVALIAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS E MINERAIS SILICATOS

2.3.1 Potencial de hidrogênio

O potencial de hidrogênio (pH) indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de soluções aquosas, determinada pela concentração de íons de Hidrogênio (H+) do meio. Quanto menor o pH de uma solução, maior a concentração de íons H+ e menor a concentração de íons OH- (VIEIRA, 2018).

Em estudos envolvendo os produtos da pirólise, a análise do potencial de hidrogênio (pH) é um importante parâmetro para avalia-los como combustível. Os valores de pH de bio-óleos (óleo pirolítico) são ácidos (entre 2 e 3) devido, principalmente, às concentrações de ácidos acético e carboxílicos, tornando-os potencialmente corrosivos (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; MOHAN; PITTMAN JR.; STEELE, 2006).

Na determinação do pH de soluções, como o óleo pirolítico, utiliza-se um pHmêtro com eletrodo de vidro, seguindo-se a norma ASTM E70[14]. No caso do *biochar* (amostra sólida), utiliza-se um bécher de vidro de 50 mL e um agitador magnético (rotação de 450 rpm) para fazer uma mistura na proporção de 1:50 de *biochar* e água deionizada (DOOLEY, 2015).

[14] ASTM E70: Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode

2.3.2 Parâmetros de combustão e sinergismo entre os combustíveis

A temperatura de ignição e a temperatura de queima ou *burnout* são parâmetros para avaliar a seleção do combustível, consumo e o projeto do combustor.

A temperatura de ignição é a temperatura mínima na qual um combustível entra em ignição espontânea em um ambiente sem uma fonte de ignição externa (ÁVILA et al., 2017; CRNKOVIC et al., 2012; JIA et al., 2006). A literatura apresenta diversos métodos para a determinação de temperatura de ignição de combustíveis tradicionais usando a técnica de análise termogravimétrica (TGA). Entre as metodologias TGA mais aplicadas, podemos citar aquelas desenvolvidas por Tognotti et al. (1985) e Crelling et al. (1992).

A temperatura de queima, ou *burnout*, refere-se à temperatura na qual o combustível é quase completamente consumido. O conhecimento da temperatura de queima de combustíveis sólidos, como carvão e biomassa, é capaz de predizer as condições de queima durante a combustão (LU; CHEN, 2015). Uma elevada temperatura de ignição indica que o combustível é termicamente estável dificultando a sua ignição e alta temperatura de *burnout* representa dificuldades na queima, levando a um maior tempo de residência e maiores temperaturas para a completar conversão.

O índice de queima (S) é utilizado para avaliar de forma abrangente o comportamento da combustão de um combustível sólido. Um elevado índice de queima significa um melhor desempenho da decomposição térmica seja de um combustível puro ou uma mistura específica. O valore S é determinado pela equação [9].

$$S = \frac{(dm/dt)_{max}\,(dm/dt)_{med}}{T_i^2 T_b} \qquad [9]$$

sendo $(dm/dt)_{max}$ e dm/dt_{med} a taxa de perda de massa máxima e média, respectivamente; T_i e T_b correspondem à temperatura de ignição e *burnout*, respectivamente.

Sinergismo é o termo utilizado para avaliar a existência de interações físico-químicas entre os componentes da mistura, sendo utilizada a equação [10]. A curva DTG teórica da mistura (DTG_{teo}) é determinada a partir das curvas DTG dos materiais puros.

$$DTG_{teo} = x_c \cdot DTG_c + x_b \cdot DTG_b \qquad [10]$$

sendo DTG_c e DTG_b as taxas de perda de massa dos combustíveis puros; x representa a

proporção mássica dos materiais na mistura, normalmente um fóssil (c: carvão) e um renovável (b: biomassa).

A fim de quantificar a magnitude do sinergismo, utiliza-se a equação [11] para calcular o erro relativo (OYEDUN et al., 2014).

$$\Delta DTG_{erro} = \left[\frac{DTG_{exp} - DTG_{teo}}{DTG_{exp}} \right] \times 100 \qquad [11]$$

sendo DTG_{exp} é a taxa de perda de massa experimental da mistura nas mesmas condições operacionais. Se a curva DTG experimental e diferente da curva DTG teórica isto significa um possível efeito sinérgico.

2.3.3 Parâmetros cinéticos de combustíveis

Há na literatura vários métodos de determinação de parâmetros cinéticos de combustíveis sólidos utilizando técnicas análise térmica, sendo aplicados processos isotérmicos (ÁVILA; CRNKOVIC; MILIOLI, 2007; CRNKOVIC; MILIOLI; PAGLIUSO, 2006) ou não-isotérmicos (CONESA et al., 1998; CUMMING, 1984; TANAKA, 1995; WU et al., 1997). Entretanto, a maioria dos estudos relacionados com a cinética de decomposição de biomassa está focada na pirólise (atmosfera inerte) e, recentemente, mais atenção tem sido direcionada para a decomposição da biomassa em ambientes oxidativos (CRNKOVIC et al., 2012; GALINA et al., 2018; MORTARI et al., 2010; PÉCORA et al., 2014; QUIROGA; BALESTIERI; ÁVILA, 2017; SHEN et al., 2009).

Métodos isoconversionais são conhecidos por permitir a estimativa da energia de ativação independente do modelo de reação, pois este dado quando incorreto, pode levar a erros na determinação dos parâmetros cinéticos (ÁVILA et al., 2012a; FLYNN, 1983; VYAZOVKIN; DOLLIMORE, 1996). A determinação da energia de ativação em função do grau de conversão (α) de uma reação química, (E_α), é baseado em técnicas isoconversionais, sendo que α é definido em termos de variação da massa na amostra (m), como mostrado na equação [12]. Os subscritos 0 e ∞ referem, respectivamente, aos valores de massa no início e fim do evento de decomposição

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \qquad [12]$$

Para estimar a energia de ativação (E) em função do grau de conversão (α) combustíveis, obtendo-se E(α) ou E_α, em atmosferas de combustão e oxicombustão diferentes métodos isoconversionais podem ser utilizados, dentro os quais citam-se os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Vyazovikin (BURATTI et al., 2015; ENGIN; ATAKÜL, 2018; LOPES; TANNOUS; RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016; LÓPEZ et al., 2014),

Um dos métodos cinéticos amplamente aplicado para biomassa refere-se ao método isoconversional livre de modelo cinético (*Model Free*) conhecido por KAS, o qual é baseado na aproximação do método de Coats-Redfern (ABOULKAS; HARFI, 2008; GALINA et al., 2018; LIM et al., 2016), sendo apresentado na equação [13].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right)\frac{1}{T_\alpha} \qquad [13]$$

sendo E_α a energia de ativação relacionada a cada valor de α [kJ/mol], β a razão de aquecimento (K/min), T_α a temperatura [K] relacionada a cada valor de α e g(α) a forma integral de f(α). A e E_α são os parâmetros de Arrhenius e R a constante universal dos gases (kJ/mol.K).

Por meio deste método, a energia de ativação é obtida para cada valor de grau de conversão com base na inclinação da reta dada por $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ em função de $1/T_\alpha$. Utiliza-se o Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) na determinação dos coeficientes lineares para todos os valores de α calculados.

2.3.4 Potencial Teórico de Carbonatação

Penner et al. (2004) propuseram a equação [14] para avaliar o potencial teórico de carbonatação (R_{CO2}), aplicados a minerais silicatos utilizados como sorventes de CO_2. Este potencial está relacionado a quantidade mínima de material requerido para capturar 1 tonelada de CO_2, considerando uma conversão de 100%.

$$R_{CO_2} = \frac{100}{(\sum Ca, Mg, Fe)MM_{CO_2}} \left\lfloor \frac{t_{MP}}{t_{CO_2}} \right\rfloor \quad [14]$$

sendo: Σ (Ca, Mg e Fe) a soma das concentrações molares e MM_{CO2} a massa molar do CO_2.

3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO

As análises térmicas são amplamente aplicadas em estudos para avaliação do potencial de combustíveis alternativos ou matérias primas para uso em processos de captura de carbono, sendo cada vez mais aceita no meio científico em pesquisas na área de energia.

Apesar dos reatores de leito fluidizado serem reconhecidos como a tecnologia mais adequada para a combustão e gaseificação de carvão, estes ainda enfrentam muitos desafios na fluidização da biomassa, sendo que há carência de conhecimento a respeito das propriedades de suas partículas e do comportamento fluidodinâmico.

A pirólise tem recebido especial atenção frente aos demais processos utilizados na recuperação de energia a partir da biomassa, por apresentar vantagens devido à economia na utilização de seus produtos como produtos químicos e biocombustíveis de alta densidade energética. Estudos descritos na literatura demonstram a aplicabilidade da pirólise em processos industriais, considerando diversas condições experimentais, como a análise térmica em atmosferas simuladas e uso de reatores de leito fixo em escala de bancada.

Neste contexto, no presente capítulo são apresentados os processos termoquímicos de conversão, aplicados principalmente à biomassa, considerando os sistemas experimentais aplicados nas pesquisas desenvolvidas pela docente.

3.1 ANÁLISE TÉRMICA APLICADA NA CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

Uma definição de análise térmica amplamente citada foi dada por Mackenzie (1979), que define como um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta definição é aceita pela ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis*) desde 1992, sendo que no Brasil, a ABRATEC (Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria), sob as instruções da ICTAC, é responsável pela tradução dos termos técnicos.

De acordo com Ionashiro; Giolito (1980), a análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) é definida como a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. No caso da termogravimetria derivada (DTG), esta fornece a

derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Outra análise térmica importante, é a DTA (*Differencial Thermal Analysis*) na qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância avaliada e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura (MACKENZIE, 1979).

Técnicas de análise térmica também têm sido amplamente utilizadas na combustão e pirólise de combustíveis fósseis de forma a melhor compreensão do comportamento térmico dos materiais. Estas vem sendo aplicadas na investigação de características cinéticas, termo-oxidativas e de craqueamento térmico envolvendo derivados de petróleo e também como ferramenta na simulação de processos de combustão *in-situ* (IONASHIRO, 2004; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Vários estudos têm-se centrado na caracterização de partículas de biomassa, cujo conhecimento é importante para a melhoria do desempenho de tais materiais em processos térmicos (CHEN; KUO, 2010; CHEVANAN et al., 2010; DEMIRBAS, 2004; PATTIYA, 2011; R. RAO; RAM. BHEEMARASETTI, 2001). Dentro deste propósito, técnicas de análise térmica têm sido aplicadas para a avaliação do comportamento térmico de determinadas biomassas, fornecendo informações úteis sobre o comportamento térmico de materiais lignocelulósicos (DAVINI; GHETTI; MICHELE, 1996; KÖK; ÖZGÜR, 2013; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996; YANG et al., 2007).

As técnicas TGA e DTA têm-se mostrado cada vez mais importantes na avaliação do potencial do uso de determinado material em sistemas de conversão de energia. Estas tem sido amplamente aplicada na investigação das características da combustão de combustíveis sólidos e líquidos. Na avaliação das características térmicas de diferentes biomassas, as mesmas metodologias aplicadas ao carvão mineral têm sido utilizadas com algumas adaptações. Entretanto, ainda é restrito o conhecimento do comportamento térmico de misturas de biomassa e carvão mineral (ARIAS et al., 2008; SHEN et al., 2009), indicando que há um grande potencial em desenvolvimento de pesquisas utilizando as técnicas de análise térmica.

Na avaliação do comportamento térmico de biomassas, na literatura há diversos trabalho que avaliam o comportamento térmico de materiais lignocelulósicos (GALINA et al., 2018; GHETTI; RICCA; ANGELINI, 1996; KÖK; ÖZGÜR, 2013; MORTARI et al., 2010; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996; YANG et al., 2007), sendo que alguns estudam especificamente processos de pirólise de biomassas (BURHENNE et al., 2013; CARVALHO et al., 2015; CHAIWONG et al., 2013).

As investigações que aplicam as técnicas de análise térmica em condições de pirólise são importantes, principalmente, no conhecimento das características térmicas das matérias primas e identificação da faixa de temperatura requerida no processo de pirólise (CHAIWONG et al., 2013; YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015).

As características da pirólise dos três componentes principais da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) foram estudadas usando a técnica TGA e DSC (YANG et al., 2007). Os autores observaram que a pirólise da hemicelulose, celulose e lignina ocorrem nas faixas de 220-315 ºC, 315-400 ºC e até 900 ºC. Foi relatado que a decomposição da hemicelulose ocorreu rapidamente e que a lignina apresenta maior dificuldade de decomposição, ocorrendo em uma ampla faixa (160-900 ºC) e com maior quantidade de cinzas (40 %). As diferenças na estrutura e natureza química dos três componentes explicam as diferenças de comportamento. Os resultados obtidos por DSC mostraram que a pirólise da celulose é um processo endotérmico, enquanto que a pirólise da hemicelulose e lignina são processos exotérmicos.

Moon et al. (2013) estudaram a combustão de misturas de biomassa e carvão mineral de diferentes graus de carbonização. O resultado obtido por meio da TGA mostrou que a grande quantidade de matéria volátil da biomassa e a sua rápida emissão em baixas temperaturas, contribui com a ignição acelerada em baixa temperatura. Com isso, é observado um aumento na temperatura superficial da partícula levando a uma maior reatividade sobre a superfície da partícula de carvão de baixo grau de carbonização. A adição de 10% biomassa na mistura com carvão de baixo rank, melhorou a eficiência da combustão. Os autores concluíram que a proporção de biomassa na mistura aumentou a ignição e a reatividade na região de reação de voláteis, devido ao efeito sinergético entre o carvão e a biomassa.

Os resultados da análise térmica evidenciaram que a comportamento da pirólise está em função do tipo de biomassa e as razões de aquecimento (CHEN et al., 2015a). Os autores investigaram a pirólise de quatro resíduos de biomassas oleaginosas usando análise térmica. Foi observado que com o aumento da razão de aquecimento as curvas TG/DTG deslocaram a devolalização para temperaturas mais elevadas.

Bach et al. (2016) avaliaram o processo de torrefação para a produção de *biochar* a partir de resíduos florestais da Noruega (galhos de vidoeiro). Os autores aplicaram a análise termogravimétrica (TG) para diferentes temperaturas em atmosfera de nitrogênio. Eles apontaram que o conhecimento da produtividade de *biochar* e a sua composição, assim como a distribuição dos produtos e dados da cinética, podem fornecer conhecimentos profundos da torrefação para dimensionamento e comercialização do processo.

As investigações que aplicam as técnicas de análise térmica em condições de pirólise mostram que são importantes, principalmente, no conhecimento das características térmicas das matérias primas e identificação da faixa de temperatura requerida no processo de pirólise (CHAIWONG et al., 2013; YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015).

3.2 SISTEMAS DE FLUIDIZAÇÃO APLICADOS À BIOMASSA

De acordo com Basu (2006) os sistemas de fluidização podem ser classificados em quatro tipos: leito fixo ou em movimento, leito fluidizado e leito arrastado. Os reatores de leito fluidizado são ainda classificados por: (1) leito fluidizado borbulhante e (2) leito fluidizado circulante.

O sistema de fluidização é caracterização pela ótima mistura entre o combustível sólido e o agente oxidante, obtendo-se uma temperatura homogênea e uma excelente transferência de massa e calor (BASU, 2010; CAMPOY et al., 2009). Além disso, é possível observar diferença significativa entre a fase sólida no leito, e o *freeboard* do reator (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). Assim, a combustão em leito fluidizado é a mais promissora técnica para a co-combustão de carvão e biomassa devido a sua alta eficiência de queima e flexibilidade no uso de combustíveis.

É comum a indicação da aplicação de sistema de fluidização para conversão termoquímica da biomassa em decorrência de um elevado contato gás-sólido e altas taxas de transferência de calor e massa (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). Entretanto, as partículas de biomassa são difíceis de fluidizar, devido a sua forma irregular, tamanho e massa específica. No reator utiliza-se um material inerte (areia ou alumina) para facilitar a fluidização. Assim, o estudo da fluidização de misturas de biomassa e material inerte torna-se importante no projeto e operação de um reator de leito fluidizado (SHAO et al., 2013).

Há diversos trabalhos na literatura que relatam a combustão de carvão mineral em sistemas de fluidização (ÁVILA et al., 2017; CHENG et al., 2003; DE LAS OBRAS-LOSCERTALES et al., 2015; GÖVERT et al., 2017; JIA et al., 2006). Entretanto, somente a partir de 1986 que as pesquisas utilizando biomassa em processos termoquímicos de conversão foram intensificadas. Assim, embora muita pesquisa sobre reatores de leito fluidizado tenha sido realizada nas últimas quatro décadas (CUI; GRACE, 2007; FORMISANI; GIRIMONTE; LONGO, 2008; RASUL; RUDOLPH, 2000; ZHANG; JIN; ZHONG, 2009), ainda são requeridos estudos experimentais sobre o comportamento fluidinâmico de partículas de biomassa (SHAO et al., 2013).

Devido à insuficiente de conhecimento nessa área, frequentemente são aplicados conceitos e metodologias da fluidização de partículas convencionais nos projetos e operações que envolvem a biomassa. Esta situação provoca uma generalização do comportamento das partículas e faz com que parâmetros importantes sejam subestimados ou superestimados (CUI; GRACE, 2007).

Os valores fornecidos pelas equações de velocidade de mínima fluidizado (U_{mf}) para misturas binárias com partículas de biomassa ainda não são comparáveis com dados experimentais devido, principalmente, aos fenômenos de segregação, formas irregulares das partículas e a formação de canais preferenciais dentro do leito. A combinação entre estudos da fluidinâmica de misturas com biomassa em leito fluidizado e estudos de propriedades físico-químicas e geométrica da biomassa ainda requerem estudos mais profundos.

Vários estudos têm-se centrado na caracterização de partículas de biomassa, cujo conhecimento é importante para a melhoria do desempenho de tais materiais em processos térmicos (CHEN; KUO, 2010; CHEVANAN et al., 2010; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2006; R. RAO; RAM. BHEEMARASETTI, 2001; SUAREZ et al., 2003). Por outro lado, a literatura carece de estudos que abordam a influência das propriedades físico-químicas, e geométricas da biomassa no desempenho de sistemas de conversão de energia, possivelmente devido à falta de dados suficientes sobre essas propriedades.

Consideráveis progressos têm sido feitos na utilização da biomassa em reatores de leito fluidizado (CUI; GRACE, 2007), porém a caracterização dos aspectos multifásicos é insuficiente. Resultados na literatura mostraram que as amostras de serragem, casca de amendoim, casca de coco, carvão e partículas de cinza apresentaram uma boa fluidização (ABDULLAH; HUSAIN; PONG, 2003). Em contrapartida, neste mesmo estudo não foi possível obter uma boa fluidização com casca de arroz e fibra de palma. Os autores concluíram que a massa específica volumétrica das partículas e a fração de vazio no leito são dois fatores que contribuem na qualidade da fluidização (ABDULLAH; HUSAIN; PONG, 2003)

Clarke; Pugsley; Hill (2005) pesquisaram o efeito do teor de umidade sobre misturas binárias de serragem e esferas de vidro. A fluidização da serragem sozinha não se mostrou viável, ocorrendo à formação de canais preferenciais e bolhas. Porém, com a adição de esferas de vidro com diâmetros de 0,332 mm e 0,516 mm foi possível obter uma boa fluidização. No caso das esferas menores, ocorreu a uma mistura completa dos componentes, enquanto uma mistura parcial foi observada entre a serragem e as esferas maiores, dependendo da velocidade de fluidização adotada. Nesta pesquisa verificou-se que o aumento da umidade na serragem,

provocou um aumento na da velocidade de mínima fluidização. Nas misturas da serragem com teor de umidade até 82% e esferas de vidro com diâmetro de 0,777 mm e 1,042 mm, não houve aglomerações das partículas, mas ocorreu a segregação entre os componentes.

A influência da velocidade de fluidização no comportamento da mistura e segregação das partículas de biomassa e areia em leito fluidizado foi também investigada por Zhang; Jin; Zhong (2009). Os autores observaram que a segregação das partículas da mistura biomassa-inerte dependendo da velocidade de fluidização. Neste estudo, a mistura e segregação das partículas de biomassa e areia foram examinadas por intermédio de análise de imagens, padrão do escoamento, perfil de concentração de sólidos e índice de mistura.

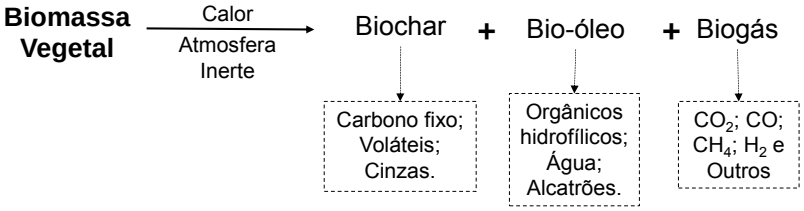
Estudos que abordam misturas entre bagaço do sorgo-sacarino, resíduo de tabaco e casca de soja com areia de quatro em diferentes tamanhos, mostraram que o comportamento fluidodinâmico da mistura binária está diretamente relacionado com o tamanho e forma das partículas de biomassa (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2013). Foi observado que a relação entre o diâmetro das partículas tem uma influência direta na segregação.

3.3 PIRÓLISE DA BIOMASSA EM REATOR DE LEITO FIXO

A pirólise é um processo termoquímico em que o material orgânico pela ação do calor em ausência de oxigênio é convertido em um sólido com alto teor de carbono e material volátil. Os voláteis podem ser parcialmente condensados de forma a produzir uma fração líquida deixando então a fração de gases não condensáveis (BROWNSORT, 2009). Esta tecnologia é promissora para a utilização da biomassa, que converte a biomassa nos produtos, como em bio-óleo, *biochar* e gás pirolítico (CHEN et al., 2015b). O processo pode ser representado de forma simplificada como apresentado na Figura 2.

As distribuições destes produtos e suas composições químicas dependem de condições experimentais e tipo de biomassa utilizada (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; BROWNSORT, 2009; CHEN et al., 2015b). Assim, a pirólise é amplamente aplicável para a conversão de biomassas volumosas e heterogêneas em formas úteis adaptadas às necessidades do usuário (KIM et al., 2012) e que pode ser prontamente armazenado e transportado (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Comparado aos outros processos de conversão termoquímica, como combustão ou gaseificação, a pirólise possui vantagens devido a sua exigência de temperatura mais baixa, condições operacionais independentes do oxigênio e óleos de qualidade superior (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

Figura 2: Representação simplificada do processo de pirólise.



Fonte: Adaptado de Brownsort (2009).

A pirólise de biomassa é muito versátil, uma vez que uma mudança das condições do processo pode resultar diferentes proporções mássicas dos seus produtos. No trabalho de Carrasco e colaboradores (CARRASCO et al., 2017), os autores visaram o estudo de resíduos florestais mas orientado para a obtenção de bio-óleo. Outros autores afirmam que a pirólise lenta é a mais usada para a produção de *biochar* (AHMED et al., 2016). Assim, os três produtos da pirólise são sempre produzidos, mas as proporções podem variar em uma ampla faixa em função do ajuste dos parâmetros do processo, tais como temperatura e tempo de residência.

Na Tabela 2 apresenta-se a distribuição do produto obtida a partir de diferentes modos de pirólise, mostrando a flexibilidade considerável que pode ser obtida pela alteração das condições do processo (BRIDGWATER, 2012).

A disponibilidade de biomassa derivada da agroindústria brasileira é grande, sendo que há consideráveis quantidades de bagaço e palha a partir da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (LORA; ANDRADE, 2009). O sorgo-sacarino vem sendo inserido na agroindústria para a expansão de cultivo em zonas tradicionais e novas do setor sucroalcooleiro. O sorgo sacarino apresenta colmos com caldo semelhante ao da cana, rico em açúcares fermentescíveis, e pode servir para a produção de etanol na mesma instalação utilizada pela cana-de-açúcar (DURÃES, 2011). Assim, estima-se que com a inserção do sorgo-sacarino na produção de etanol, aumente a disponibilidade de biomassa devido ao resíduo do processo, ou seja, o bagaço do sorgo (CARDOSO et al., 2013; DURÃES; MAY; PARRELLA, 2012).

Outro resíduo agroindustrial importante é a casca de arroz, decorrente do beneficiamento das indústrias arrozeiras (ALMEIDA, 2010), sendo o Brasil o nono maior produtor mundial, cuja produção é distribuída, principalmente, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina

e Mato Grosso[15]. O estado de São Paulo não possui tradição no cultivo deste cereal, porém, em levantamento efetuado em abril/2015, foi previsto uma produtividade de 4.968 kg/ha de arroz no estado[16]. O cultivo de arroz no estado de São Paulo é predominante nas regiões de Assis, São José do Rio Preto e Vale do Paraíba. Este último apresenta aproximadamente 200 produtores entre as cidades de Jacareí até Cruzeiro, com uma produção de arroz que ultrapassa 790.000 sacas, contribuindo com 50% da produção estadual (VALÉRIO et al., 2009). A casca arroz representa 20% do peso total (CHUNGSANGUNSIT et al., 2004), podendo ser aproveitada através do processo de pirólise (HSU; HUANG; KUO, 2015; KONGKAEW; PRUKSAKIT; PATUMSAWAD, 2015).

Tabela 2: Rendimentos típicos do produto (%m - base seca) obtidos para diferentes condições de pirólise da madeira.

Tipo de Processo	*Condições Operacionais*	*Produtos Obtidos (%)*		
		Liquido	Sólido	Gás
Pirólise Rápida	~ 500 ºC, curto tempo de residência do vapor quente, ~ 1 s	75%	12% *biochar*	13%
Pirólise Intermediária	~ 500 ºC, tempo de residência do vapor quente, ~ 10-30 s	50% em 2 fases	25% *biochar*	25%
Carbonização (lenta)	~ 400 ºC, longo tempo de residência do vapor, horas --> dias	30%	35% *biochar*	35%
Gaseificação	~ 750-900 ºC	5%	10% *biochar*	85%
Torrefação (lento)	~ 290 ºC, tempo de residência dos sólidos ~ 10-60 min	0% à 5%	80% sólido	20%

Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2012.

[15] Ministério da Agricultura. Disponível no endereço http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz em fevereiro de 2016.
[16] Instituto de Economia Agrícola. Disponível no endereço http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=13707 em fevereiro de 2016.

A literatura mostra que os trabalhos referentes recentes da pirólise da biomassa em leito fixo são amplos, sendo que estes abordam diferentes biomassa e diferentes condições experimentais.

Estudo na literatura apresenta uma avaliação experimental da pirólise de biomassa para obter bio-óleo e *biochar* (AYSU; KÜÇÜK, 2014). Os autores utilizaram um reator de leito fixo operando numa faixa de temperaturas entre 350°C e 600°C usando uma corrente de nitrogênio como gás de arraste. Os efeitos dos parâmetros da pirólise, tais como temperatura, condição catalítica e não catalítica, tipo de catalisador e razão de aquecimento foram investigados. Os resultados indicaram que a temperatura ótima para a formação de bio-óleo foi 500°C numa razão de aquecimento de 50°C/min em condições não catalíticas. Dentre os catalisadores utilizados na pirólise, o óxido de zinco foi mais efetivo que o óxido de alumínio em termos de formação de bio-óleo.

A razão de aquecimento e a temperatura são as condições de processo mais estudadas. Altas e baixas razões de aquecimento promove a produção de mais bio-óleo e *biochar*, respectivamente, sendo que a temperatura ótima para maximizar a produção de ambos os produtos está na faixa de 400-550°C (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). A atmosfera reativa e o tempo de residência afetam os produtos da pirólise de biomassa de forma significativa (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Estudo mostra os efeitos dos parâmetros experimentais, tais como temperatura e o tipo de biomassa, sobre o rendimento e composição dos produtos da pirólise (YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015). Os autores desenvolveram um estudo comparativo da pirólise de biomassa lignocelulósica e alga, utilizando a análise térmica e reator de leito fixo. Os resultados mostraram que o bio-óleo derivado da biomassa lignocelulósica contém mais compostos fenólicos, no entanto, o bio-óleo da alga apresentou mais componentes nitrogenados.

A viabilidade da pirólise lenta para a obtenção de *biochar* a partir de biomassa lenhosa e não lenhosa foram avaliadas num reator de leito fixo (LIU; HAN, 2015). A qualidade do *biochar* obtido foi avaliada em termos de densidade energética, problemas relacionados a cinza e comportamento da combustão, este último através da análise TG. O estudo indicou que a pirólise a baixa temperatura se mostrou promissora na produção de *biochar* a partir da biomassa.

Utilizando resíduos de eucalipto, Torri et al. (2016) demonstraram o potencial do uso destes para a produção de bio-óleo de valor agregado considerando condições de pirólise lenta

e intermediária. Os resultados demonstraram a obtenção de bio-óleo com uma considerável concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Chen e colaboradores (CHEN et al., 2015b) apontaram que há poucos estudos sobre características e cinética dos resíduos derivados do eucalipto.

4 PROCESSOS DE CAPTURA DE CARBONO

As tecnologias conhecidas como captura e sequestro de carbono (CCS) são aqueles utilizados para sequestrar e capturar CO_2 de uma maneira ambientalmente segura. Tecnologias como sequestro geológico, sequestro oceânico, sequestro mineral e fixação biológica, têm sido sugeridas para reduzir as emissões de CO_2. Entretanto, estas tecnologias ainda possuem muitos desafios a serem enfrentados para serem implementadas em larga escala.

Assim, no presente capítulo são apresentadas as tecnologias investigadas nos projetos de pesquisas da docente, as quais visam a mitigação nas emissões de CO_2 provenientes dos processos de geração de energia.

4.1 RELEVANCIA DAS TECNOLOGIAS CCS

A aplicação de tecnologias de CCS confiáveis envolve técnicas de captura, purificação e compressão do CO_2 pronto ser transportado ao local de armazenamento permanente, ou seja, consiste em três etapas principais: captura, transporte e sequestro (BLAMEY et al., 2010; DEAN et al., 2011). O custo da etapa de captura de CO_2 é muito maior do que as etapas de transporte e sequestro, com um custo estimado de U$ 4-8 por tonelada de carbono para a disposição final do CO_2, sendo este valor pequeno comparado ao custo de separação de CO_2 que é em torno de U$ 100-200 por tonelada de carbono (LYNGFELT; LECKNER; MATTISSON, 2001).

Há diversas tecnologias denominadas de CCS, sendo que cada uma delas possuem vantagens e desvantagens em função do custo, maturidade da tecnologia e desafios científicos ou tecnológicos a serem superados. Dentre as tecnologias que vem sendo mais utilizadas, pode-se citar a oxicombustão (*oxy-combustion* ou *oxy-fuel combustion*). Além destas tecnologias CCS, podemos ainda citar duas outras tecnologias que se baseiam em processos de carbonatação, como a carbonatação mineral (CM) e o *Calcium Looping* (Ca-L) (IPCC, 2005).

Na avaliação da relevância das pesquisas que abordam as tecnologias de captura de carbono, apresenta-se uma análise dos artigos disponíveis na base de dados *Scopus*, uma vez que esta permite o acesso global a artigos científicos multidisciplinares publicados internacionalmente. O termo principal utilizado na busca e suas variações foram: “Carbon Capture” OR “CO2 Capture” OR “CCS”, pesquisados em todos os campos e sem limitar o ano da publicação, resultando 28.825 publicações. A partir do resultado da primeira etapa, fez-se o refinamento para cada uma das três diferentes tecnologias de captura de carbono investigada

pela docente. Nas etapas seguintes de refinamento foram impostas limitações a partir da primeira busca, como mostrado na Tabela 3.

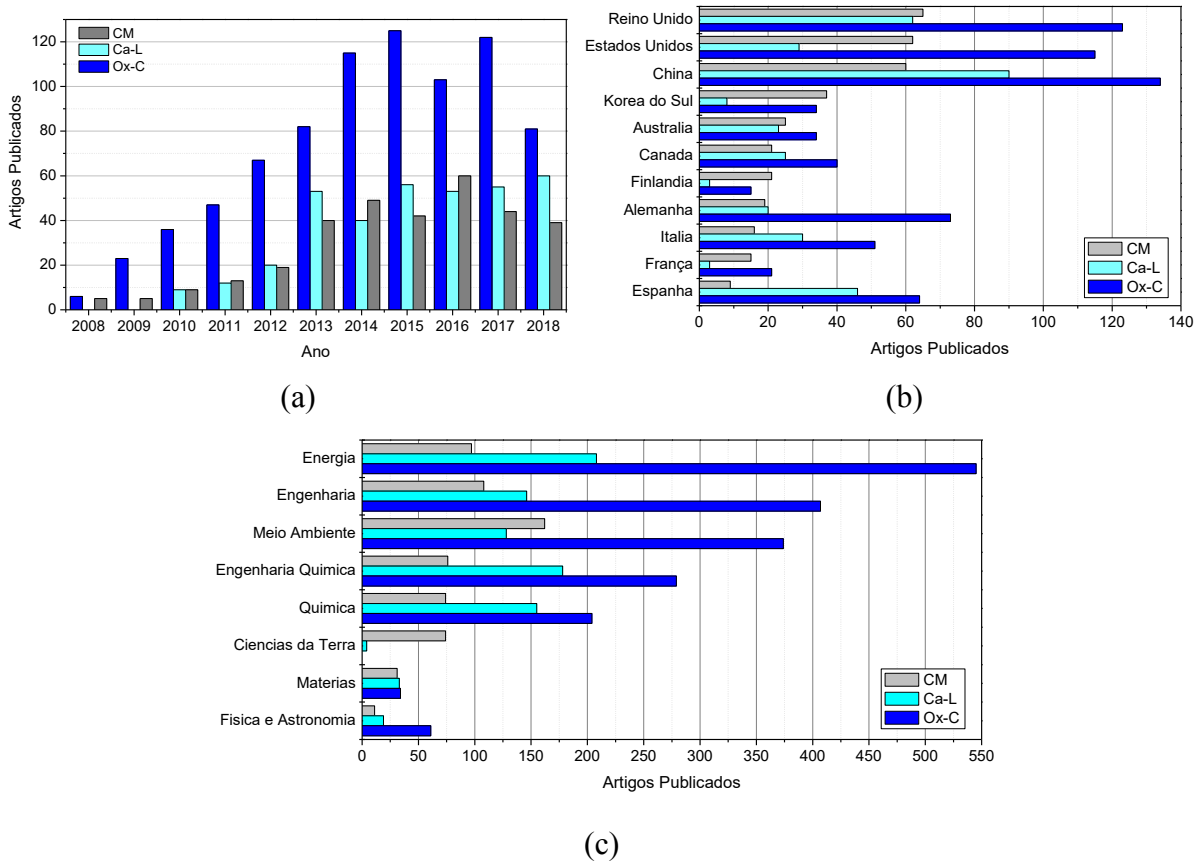
Tabela 3. Números de artigos publicados na base de dados do Scopus relacionados aos processos de Carbonatação Mineral, *Calcium Looping* e Oxicombustão.

Etapas	Critério de busca	Termos de Pesquisa	Limitação	Resultados
1a.	Article title, Abstract, Keywords	"carbon capture" OR "CO2 capture" OR "CCS"	-	28.825
Carbonatação mineral (CM)				
2a.	Article title, Abstract, Keywords	"mineral carbonation" OR "mineralization"	-	666
3a.	Documents Type and Source Type	-	Journals	416
4a.	Language	-	English	394
5a.	Subject area	-	Environmental, Engineering, Energy, Chemical, Materials, and Earth	325
Calcium Looping (Ca-L)				
2a.	Article title, Abstract, Keywords	"calcium looping" OR "Ca-L"	-	563
3a.	Documents Type and Source Type	-	Journals	400
4a.	Language	-	English	382
5a.	Subject area	-	Environmental, Engineering, Energy, Chemical, Materials, and Earth	358
Oxicombustão (Ox-C)				
2a.	Article title, Abstract, Keywords	"oxy-fuel" OR "oxyfuel" OR "oxy-combustion" OR "oxycombustion"	-	1801
3a.	Documents Type and Source Type	-	Journals	962
4a.	Language	-	English	907
5a.	Subject area	-	Environmental, Engineering, Energy, Chemical, Materials, and Earth	818
6a.	Year	-	After 2008	807

Fonte: autoria própria.

Após o refinamento, a busca retornou 325, 358 e 807 resultados referente à CM, Ca-L e Ox-C nos últimos 10 anos, como é mostrado na Tabela 3. A partir desta busca, classificou-se a quantidade de artigos por ano, por país e por área, como mostrado na Figura 3.

Figura 3. Número de publicações referente aos processos de CM, Ca-L e Ox-C classificados por: (a) últimos 10 anos, (b) paises que mais publicam e (c) por área que mais publicam.



Fonte: Adaptados dos resultados da base de dados da Scopus – pesquisa feita em 13/07/2018.

Observa-se que as publicações referentes ao processo de Ox-C tiveram um grande crescimento até 2014, enquanto os processos a carbonatação (CM e Ca-L) ainda aparentam estar em fase de crescimento. Dos países que mais publicam, o Reino Unido, Estados Unidos e a China se destacam comparado aos demais países. A Espanha e Itália também se destacam em números de publicação relacionados ao Ca-L. Na busca, o Brasil apresentou apenas 2 publicações, sendo uma em Ox-C e outra em Ca-L. Dentre os resultados, na área de energia verificou-se que o percentual de publicações que focaram em CM, Ca-L e Ox-C foram 14%, 21% e 28%, respectivamente. Esta análise mostra que as publicações dos processos de CM, Ca-L e Ox-C é crescente, que o assunto é de grande interesse na área de energia, além da necessidade de grupos no Brasil que desenvolvam pesquisas nesta área.

A partir desta análise, na sequência são apresentados detalhamento das tecnologias CCS baseados na literatura que abordam os processos de CM, Ca-L e Ox-C.

4.2 CARBONATAÇÃO MINERAL (CM)

A carbonatação mineral (CM) refere-se ao sequestro através da formação de carbonatos minerais estáveis, no qual ocorre a reação de CO_2 com óxidos metálicos para formar carbonatos insolúveis, principalmente a partir de óxidos de cálcio e magnésio (OLAJIRE, 2013; SANNA et al., 2014).

Na natureza, o processo de CM é denominada por desagregação de rochas silicatos, que envolve o consumo de CO_2 para a formação de silicatos naturais a partir de fontes de metais alcalinos e alcalinos terrosos (IPCC, 2005). A formação de carbonatos é termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas e, mesmo em baixa pressão parcial do CO_2, a carbonatação de óxido metálicos contidos em minerais ocorre espontaneamente, embora em escalas de tempo geológicas (LACKNER et al., 1995; ZEVENHOVEN; ELONEVA; TEIR, 2006).

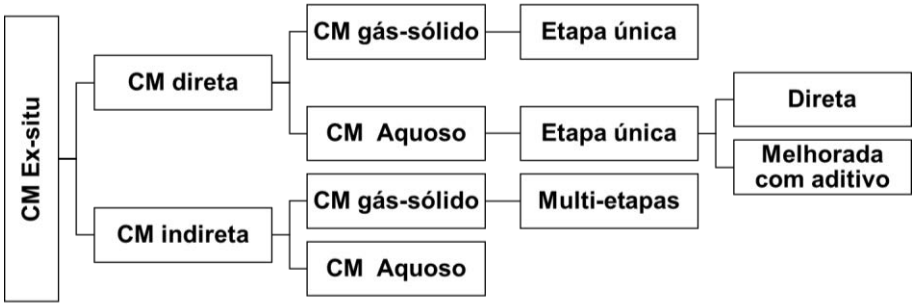
Há diversas rotas utilizadas no processo CM e independentemente do método escolhido, a eficácia é limitada primeiramente pela disponibilidade e custo da matéria-prima (RENFORTH et al., 2011). Há na literatura pesquisas envolvendo diferentes condições experimentais aplicadas na CM, para diferentes matérias-primas, tais como minerais silicatos materiais artificiais, incluindo escória do aço, cimentos e cinzas (ARCE et al., 2017a, 2017b; HUIJGEN; WITKAMP; COMANS, 2005; HUNTZINGER et al., 2009; LACKNER; BUTT; WENDT, 1997; LEKAKH et al., 2008; MAROTO-VALER et al., 2005; MAYORAL; ANDRÉS; GIMENO, 2013; MONTES-HERNANDEZ et al., 2009; PARK; FAN, 2004; TEIR et al., 2007a, 2007b; WANG; MAROTO-VALER, 2011).

De acordo com Olajire (2013), as rotas do processo CM são comumente classificadas por *in-situ*, *ex-situ* e *outras rotas*. Na CM *in-situ*, a formação carbonatos ocorre pela injeção de CO_2 em reservatórios subterrâneos, onde ocorre a reação entre o CO_2 e minerais alcalinos presentes na formação geológica (SANNA et al., 2014). A abordagem *ex-situ* refere-se à utilização de rochas minerais *in natura* (superficiais) ou resíduos de metais alcalinos para captura em processos químicos industriais. As rotas que não se enquadram em nenhuma dessas duas categorias descritas, são denominadas por *outras rotas* (OLAJIRE, 2013).

Considerando a aplicação em processos industriais, a CM *ex-situ* é a mais importante uma vez que a captura do CO_2 ocorre no local onde é gerado, sendo classificada como direta e

indireta e, em ambos os casos, pode ocorrer por reações gás-sólido ou em fase aquosa (OLAJIRE, 2013). Na CM direta o CO_2 (gás) reage material (sólido) que contém os metais a serem carbonatados, principalmente o Mg, Ca e Fe. As rotas direta e indireta podem ocorrer em única ou multi-etapas, como resumido por Olajire (2013) e mostrada na Figura 4.

Figura 4. Rotas do processo CM.



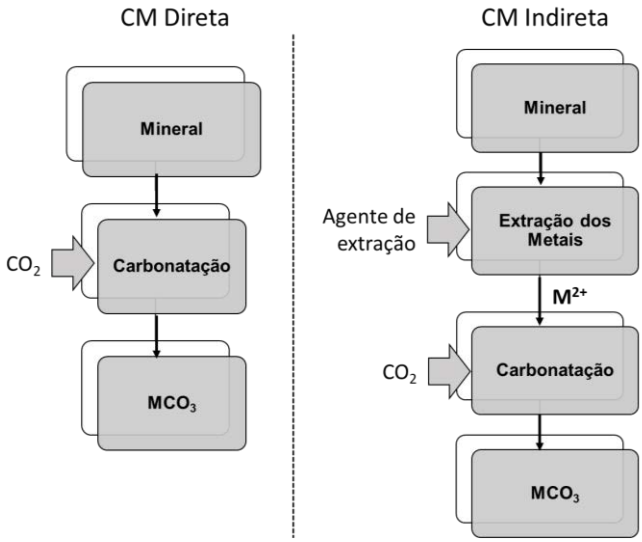
Fonte: Adaptado de Olajire (2013).

Comparados às demais rotas para carbonatação, a velocidade de reação é a mais lenta para o processo direto gás-sólido em decorrência do fase em que o reagente se encontra, tendo ainda o custo energético uma vez que ocorre em elevadas temperaturas e pressões, dificultando a aplicação em grande escala (BOBICKI et al., 2012; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TORRONTEGUI, 2010). No caso em que ocorre na fase reação aquosa a reação também ocorre em elevadas temperaturas e pressões e todas as etapas (dissolução do mineral silicato, injeção de CO_2 e precipitação de carbonatos) ocorrem em um mesmo reator (BOBICKI et al., 2012; TORRONTEGUI, 2010).

Na Figura 4 apresenta-se o diagrama simplificado referente às rotas da carbonatação direta e indireta para a formação de carbonato a partir de um mineral.

A CM *ex-situ* indireta é considerada a opção mais promissora, porém a dissolução do mineral é a etapa limitante da velocidade de reação. Para otimizar esta etapa, tem-se utilizados aditivos e avaliação das condições de operação, considerando os parâmetros temperatura, pressão, concentração de CO_2, granulometria da matriz sólida e diluição (TORRONTEGUI, 2010). O processo consiste na extração dos elementos reativos, geralmente Mg e Ca, a partir da matéria prima e em seguida faz-se a reação com CO_2, formando os carbonatos desejados A maior vantagem do processo indireto é o potencial de inclusão do sistema nos de geração de energia em operação (ARCE et al., 2017b; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008).

Figura 5. Processo de carbonatação mineral direta e indireta na rota gás-sólido.



Fonte: Adaptado de Bobicki et al. (2012).

O processo CM *ex-situ* indireta envolve a formação de carbonatos inorgânicos sólidos (MCO_3), em uma reação exotérmica, a partir da reação de óxidos de metais (MO) com o CO_2 (OLAJIRE, 2013; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008), representada na equação [15].

$$MO + CO_2 \rightarrow MCO_3 + Calor \qquad [15]$$

Os principais carbonatos formados na CM referem-se aos carbonatos de magnésio ($MgCO_3$) e de cálcio ($CaCO_3$), devido à sua insolubilidade na natureza, sendo considerados os mais adequados para o processo CM (BOBICKI et al., 2012; LACKNER et al., 1995; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). Entretanto, os óxidos de metais puros (MO) são raramente encontrados na natureza, sendo normalmente utilizadas rochas silicatos com altos conteúdos de Mg e Ca na obtenção dos seus respectivos óxidos para uso na CM (ARCE et al., 2017b; LACKNER; BUTT; WENDT, 1997; OLAJIRE, 2013). Devido às suas características e disponibilidade, dentre as rochas silicatos mais investigados para uso processo CM estão o serpentinito, olivina, wollastonita, basalto, feldspato, piroxênio e talco (LACKNER; BUTT; WENDT, 1997; OLAJIRE, 2013; TEIR, 2008). As reações do CO_2, de forma direta com o serpentinito [$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$], olivina (Mg_2SiO_4) e wollastonita ($CaSi_2O_3$) são apresentados nas equações [16], [17] e [18], respectivamente (OLAJIRE, 2013).

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4\,(s) + 3CO_2\,(g) \rightarrow 3MgCO_3\,(s) + 2SiO_2\,(s) + 2H_2O\,(l) + 64\ kJ/mol \qquad [16]$$

$$2Mg_2SiO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2MgCO_3 + SiO_2 + 90kJ/mol \quad [17]$$

$$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 + 90\,kJ/mol \quad [18]$$

Considerando que o serpentinito possui ao teor de Mg na sua matriz sólida, este é largamente utilizado na CM para formar o $MgCO_3$, utilizando o processo CM *ex-situ* indireto no processo de extração ácida. Como esta rocha possui também altos teores de Fe, a reação favorecerá também a precipitação do Fe parcial, ou total na forma de óxidos ou hidróxidos, possibilitando a produção de carbonatos de Mg com alta pureza (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008).

A denominada CM indireta por balanço de pH ocorre em solução aquosa em duas etapas. Na primeira, o pH da solução é reduzido para aumentar a extração de Mg e Ca. Na segunda etapa o pH é elevado para aumentar a precipitação de carbonatos (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). Como vantagem, as duas etapas podem ser optimizadas separadamente, sendo possível também a incorporação de etapas adicionais (OLAJIRE, 2013).

O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio são os aditivos químicos mais utilizados no processo, sendo que na dissolução dos minerais são utilizados o ácido sulfúrico, o ácido nítrico, sais de amônio, ácido fórmico, ácido acético, hidróxido de potássio, amônia, cloreto de amônio, sulfato de amônio e o nitrato de amônio (ALVES et al., 2013; FAGERLUND; HIGHFIELD; ZEVENHOVEN, 2012; FOUDA; AMIN; ABD-ELZAHER, 1996; HEMMATI et al., 2014a; SANNA et al., 2014; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008; TEIR et al., 2007a, 2007b).

Devido à sua facilidade de recuperação em comparação com outros ácidos mais fortes o ácido clorídrico (HCl) é largamente utilizado no processo CM *ex-situ* indireto (ARCE et al., 2017a, 2017b; HEMMATI et al., 2014b; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008).

O processo ocorre em duas etapas, sendo que a primeira se refere à reação de dissolução acida que é apresentada na equação [19]. Na segunda etapa, equação [20], ocorre a reação de carbonatação através da injeção de CO_2 na solução de $MgCl_2$. Para estabilizar o potencial de hidrogênio (pH) uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) é utilizada (TEIR et al., 2009).

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6HCl \rightarrow 3MgCl_2 + 2SiO_2 + 5H_2O \qquad \Delta H = 236\ kJ/mol \quad [19]$$

$$5MgCl_2 + 10Na(OH) + 4CO_2 \rightarrow 3NaCl + Mg_5(OH)_2(CO_3)_4.4H_2O \qquad \Delta H = 52\ kJ/mol \quad [20]$$

Apesar da CM possuir potencial para aplicação industrial, os principais desafios associados ao processo são a baixa eficiência na dissolução de mineral, baixa cinética de reação e elevado requerimento de energia no pré-tratamento do mineral (LACKNER; BUTT; WENDT, 1997; WANG; MAROTO-VALER, 2011). Assim, são ainda necessários estudos para a obtenção de reagentes mais adequados para acelerar a cinética do processo de extração dos elementos de interesse. Na etapa de precipitação, o desafio envolve o aumento da conversão em carbonatos, sendo que alguns estudos utilizam reagentes (bases) para aumentar o pH da solução e aumentar a precipitação de carbonato (AZDARPOUR et al., 2015; BOBICKI et al., 2012; LACKNER et al., 1995; WANG; MAROTO-VALER, 2011).

4.3 CALCIUM LOOPING

Comparado à outras tecnologia CCS, o *calcium looping* Ca-L apresenta um alto potencial por permitir a sua aplicação em plantas em operação e conta com uma ampla disponibilidade de sorventes de CO_2 (materiais calcários) de baixo custo, sendo reconhecidamente promissora para captura de CO_2 na pós-combustão (SYMONDS et al., 2016).

De acordo com a literatura (GIL; ANDRADE; COSTA, 2014; HILLS et al., 2016), a classificação da validação do componente/equipamento ou sistema refere-se a TRL 4: em escala e ambiente de laboratório; TRL 5: em ambiente relevante; TRL 6: protótipo de demonstração em ambiente relevante; TRL 7: demonstração no ambiente da planta. Considerando-se a ferramenta TRL (*Technology Readiness Levels*), trabalhos na literatura classificam o processo Ca-L como TRL 4-5 (CHARITOS; ATHEN, 2013; FLORIN; FENNELL, 2010). Um artigo mais recente classifica esta tecnologia em TRL 6-7 para aplicação do Ca-L na geração de energia (HORNBERGER; SPÖRL; SCHEFFKNECHT, 2017), porém, neste trabalho, o enfoque é a indústria cimenteira. Essa classificação é controversa, uma vez que outros autores avaliam o processo da captura direta por meio do Ca-L como TRL 4-5. Hills e colaboradores afirmam que avançar para a TRL 7 é o maior desafio para a indústria, sendo que o avanço para TRL 6 representa um grande passo (HILLS et al., 2016).

Um importante desafio da tecnologia Ca-L refere-se à diminuição do decaimento da reatividade do sorvente de CO_2 (calcário), ou seja, o aumento do número de ciclos de carbonatação/calcinação para a captura de CO_2 (CHAMPAGNE et al., 2016). A sinterização se desenvolve em paralelo com a calcinação e afeta consideravelmente a estrutura porosa dos calcários, reduzindo sua área superficial específica (ÁVILA et al., 2012b). Para melhorar o desenvolvimento dessa tecnologia, investigações mais recentes empregam vários tratamentos

para diminuir a sinterização dos sorventes por meio de aditivos (COPPOLA et al., 2014; HU et al., 2016; YIN et al., 2012; ZEMAN, 2008). O tratamento melhora a resistência à sinterização do sorvente pela alteração da estrutura porosa causando uma melhor capacidade de captura de CO_2 (RIDHA et al., 2013).

A captura de CO_2 no processo de Ca-L é obtida pelo uso de materiais sólidos a base de cálcio, geralmente calcários. A captura ocorre pela a reação reversível entre o óxido de cálcio (CaO) e CO_2 para formar carbonato de cálcio ($CaCO_3$) em uma atmosfera pura de CO_2 ou CO_2/H_2O (BLAMEY et al., 2010; CHACARTEGUI et al., 2016; DIEGO; ALONSO, 2016; MARTÍNEZ et al., 2012; MARTINI et al., 2016; SYMONDS et al., 2016).

Este processo pode e ser aplicado tanto na pré-combustão como na pós-combustão, seguindo princípios similares, com um ciclo entre dois reatores. No primeiro reator ocorre a carbonatação do sorvente (CaO) na presença dos gases emitidos na combustão formando o $CaCO_3$. O $CaCO_3$ é então transferido para o outro reator (calcinador), produzindo CaO e CO_2, na condição adequada para o sequestro. Este ciclo é contínuo e o sorvente que se torna inativo é substituído (CHACARTEGUI et al., 2016; DEAN et al., 2011). As vantagens reconhecidas do Ca-L referem-se à sua aplicação no uso da tecnologia de leito fluidizado que está bem estabelecida, é um processo de alta temperatura, sendo que o calor gerado em excesso pode ser recuperado, o custo com os sorventes de CO_2 são baixos devido à ampla disponibilidade. Além disso, a afinidade de sorventes calcários com o SO_2 oferece a o processo de dessulfuração parcial e simultânea das emissões industriais e ainda, o resíduo gerado no processo tem potencial de uso como na agricultura e indústria do cimento (BLAMEY et al., 2010; DEAN et al., 2011).

Na reação de carbonatação, os sorventes calcários na forma de óxido de cálcio (CaO), podem capturar o CO_2 proveniente da queima de combustíveis fósseis, formando carbonatos $CaCO_3$, equação [21], que posteriormente pode ser decomposto termicamente, equação [22], formando CaO e CO_2 (DEAN et al., 2011; WANG et al., 2010).

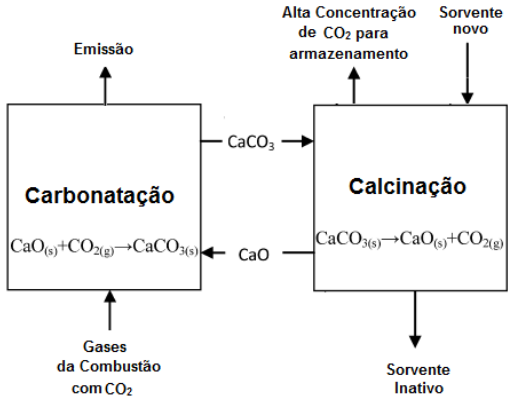
$$CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)} \qquad [21]$$

$$CaCO_{3\,(s)} + calor \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad [22]$$

A reação de carbonatação, equação [21] ocorre em temperaturas entre 600-700 ºC, enquanto a reação de calcinação, equação [22], em temperaturas entre 850-950 ºC (WANG et

al., 2014). Na Figura 6 ilustra-se um esquema típico do processo de Ca-L adaptado dos trabalhos da literatura (BLAMEY et al., 2010; DEAN et al., 2011).

Figura 6. Esquema típico do processo de *Ca-Looping* na pós-combustão.



Fonte: Adaptado da literatura (BLAMEY et al., 2010; DEAN et al., 2011; WANG et al., 2014).

No processo de Ca-L se estabelece um fluxo contínuo entre os dois reatores estão interligados, sendo que os gases provenientes da combustão são alimentados no reator de carbonatação para reagir com o sorvente (CaO). Os sólidos compostos principalmente de CaO e $CaCO_3$ do carbonatador são então levados ao reator de calcinação para a regeneração do sorvente carbonatado, gerando novamente o CaO e liberando um fluxo de CO_2 com alta pureza (70% a 90% vol), pronto para o sequestrado (CHACARTEGUI et al., 2016; DIEGO et al., 2016; HU; AHN, 2017; LI et al., 2009; PEREJÓN et al., 2016; SYMONDS et al., 2016). O ciclo é contínuo, sendo que o sorvente é substituído após vários ciclos por se tornar inativo (CHACARTEGUI et al., 2016; WANG et al., 2014). O processo ainda apresenta como vantagem a recuperação do calor em excesso e potencial uso do resíduo sólido gerado no processo que pode ser aplicado na agricultura e na indústria do cimento (DEAN et al., 2011; WANG et al., 2014).

A desativação rápida do calcário leva à queda da eficiência da conversão com um número relativamente baixo de ciclos de carbonatação e calcinação do sorvente (MARTÍNEZ et al., 2012; SUN; GRACE; LIM, 2007). Para melhorar a estabilidade dos sorventes durante os ciclos de calcinação e carbonatação, diferentes técnicas tem sido propostas, como pré-tratamentos térmicos, incorporação de materiais inertes termicamente resistentes na estrutura de CaO e reativação do sorvente por hidratação (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015; BLAMEY et al., 2010; WANG; LIN; SUZUKI, 2007).

Em alguns trabalhos citam-se que a aplicação de sorvetes sintetizados a partir da mistura CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ levaram a resultados de atividade mesmo depois de 45 ciclos (MARTAVALTZI; LEMONIDOU, 2008a, 2008b). Outros trabalhos mostraram um aumento na capacidade e estabilidade da sorção com a síntese de um sorvente CaO-$Ca_3Al_2O_6$, utilizando um método sol-gel modificado e a trietanol-amina como agente de combustão. Nestas condições e na combustão à 800 °C, foi observado que o porcentagem de desativação foi de apenas 11% após 75 ciclos, sendo que em altas temperaturas (950 °C) a desativação aumentou para 50% (ANGELI; MARTAVALTZI; LEMONIDOU, 2014; ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015).

De forma a melhorar a estabilidade do CaO após diversos ciclos de calcinação e carbonatação, o uso de misturas de CaO com Al, Zr, La e Mg foram testadas com 3 diferentes materiais orgânicos como agentes de combustão (ácido cítrico, trietanolamina e etileno glicol). O ácido cítrico apresentou melhor resultado na capacidade inicial de sorção de CO_2, porém apresentou uma rápida desativação. Devido à formação das fases misturadas $Ca_3Al_2O_6$ e $CaZrO_3O$, estes resultaram nos sorventes mais estáveis a 850°C, uma vez que permaneceram ativos após 100 ciclos. Entretanto, a eficiência de sorção reduziu pela metade em temperaturas mais altas (950°C) (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015).

A hidratação de CaO utilizando vapor, tempo por objetivo aumentar a área superficial e volume de poros de forma a prolongar a reatividade dos sorventes (CHAMPAGNE et al., 2016; CONNELL et al., 2013; COPPOLA et al., 2014). Foi verificado que, assim como em outras proposta, a temperatura é um fator limitante, uma vez que a reatividade diminui significativamente após 20 ciclos para temperaturas superiores a 950°C (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015; BLAMEY et al., 2010; LI et al., 2009).

A capacidade de sorção após a hidratação à vapor é atribuída também ao desenvolvimento de uma estrutura mais porosa e estável. A adição de vapor no sorvente foi avaliada em um calcinador de uma planta piloto de 100 kW operando com o processo Ca-L. Os resultados mostraram que com o aumento na concentração de vapor houve uma redução na sinterização devido a alteração na morfologia do sorvente, evidenciada pela concentração reduzida de CO_2 no calcinador (CHAMPAGNE et al., 2016).

Outro pré-tratamento utilizando com o intuito de aumentar a reatividade do sorvente, refere-se à acidificação do calcário, utilizando ácido acético e ácido cítrico (LI et al., 2009; WANG et al., 2016). Em uma pesquisa em que o calcário tratado com ácido acético se verificou que após 20 ciclos do processo Ca-L, a taxa de conversão foi de 50%, enquanto que no uso de

calcário não tratado foi de 15% (LI et al., 2009). Outra vantagem observada foi que, mesmo em altas temperaturas (de 920 a 1100°C) a conversão permaneceu alta, evidenciando uma maior resistência à sinterização. Em outra pesquisa desenvolvida para aumentar a resistência à sinterização, os autores modificaram o revestimento do sorvente com carbono para acoplar a acidificação com carbonização, utilizando o ácido cítrico (WANG et al., 2016). Os resultados foram bastante promissores, sendo observado um aumento na porosidade na estrutura morfológica do sorvente, sendo obtido uma estabilidade em testes com 20 ciclos e uma excelente capacidade de captura de CO_2.

4.4 OXICOMBUSTÃO

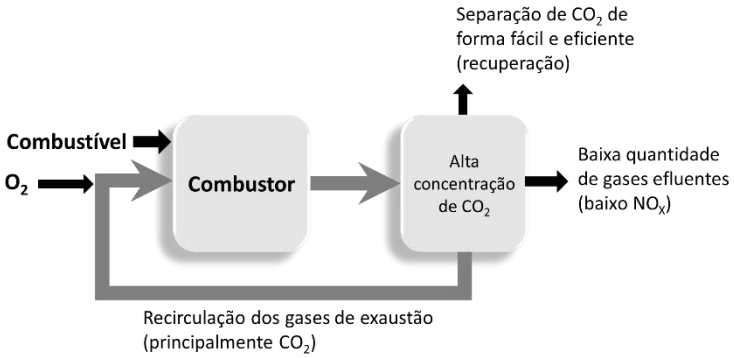
A oxicombustão refere-se ao processo de combustão no qual se utiliza o oxigênio puro, separado por uma unidade de separação do ar (*ASU – air separation unit*) misturado ao CO_2 proveniente dos gases de exaustão que é reintroduzido (recirculado) no processo para compor a atmosfera do combustor (HEIL et al., 2011). Após diversas etapas de reciclo, a exaustão consistirá, principalmente, de CO_2 (concentrações de até 95%) e água. A alta concentração o CO_2 na exaustão permitirá a sua separação dos demais gases e, desta forma, a oxicombustão é classificada no grupo das tecnologias CCS (ARIAS et al., 2008; TOFTEGAARD et al., 2010). Na Figura 7 é apresentado um esquema típico do processo de oxicombustão.

Apesar da oxicombustão possibilitar o uso de qualquer tipo de combustível, esta tecnologia foi desenvolvida principalmente para o carvão mineral devido ao uso deste combustível na geração de energia (TOFTEGAARD et al., 2010). O requisito para o armazenamento do CO_2 é que o mesmo deve ter alta pureza, sendo necessário, além da ASU, uma unidade de purificação de dióxido de carbono. Esta unidade consiste de sistemas de limpeza de gás de exaustão para a remoção da água, material particulado e outros gases poluentes do gás (CHEN; YONG; GHONIEM, 2012). Considerando a presença de SO_2 na combustão do carvão, este pode se acumular devido a recirculação do gás de combustão, resultando em concentrações 2 ou 3 vezes maiores do que nos sistemas convencionais, sendo assim, a necessidade de sistemas de dessulfuração. Na Figura 8 é apresentado um esquema típico do processo de oxicombustão.

No caso da oxicombustão de carvão, os benefícios adicionais citados referem-se a uma melhora da eficiência da combustão, redução das emissões de NO_x (uma vez que este foi separado na ASU) possibilita o aumento na recuperação de CO_2 (HU; KOBAYASHI; HASATANI, 2003; LIU, 2000). Sem a presença do N_2 na câmara de combustão, o processo

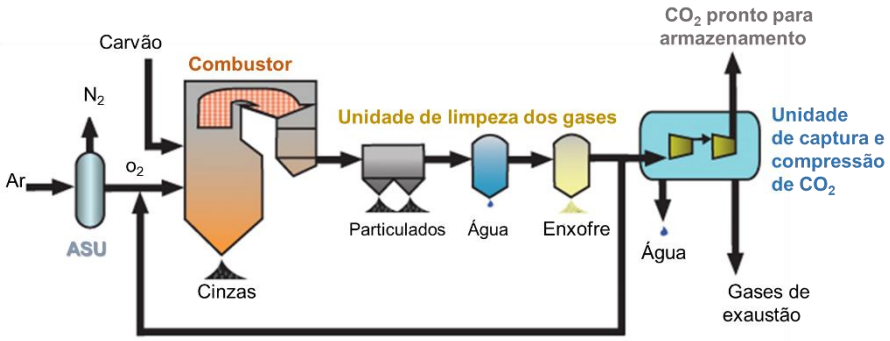
fica mais eficiente, reduz os impactos das emissões de gases poluentes e facilita a captura do CO_2 devido a sua alta concentração (HECHT et al., 2011; MACKRORY; TREE, 2012).

Figura 7. Esquema típico do processo de oxicombustão.



Fonte: Adaptado da literatura (LIU, 2000).

Figura 8. Representação de um sistema de oxicombustão atmosférico do carvão com unidade de limpeza dos gases de exaustão.



Fonte: Adaptado de *Natural Resources Canadada*[17].

Comparado ao processo de combustão tradicional (atmosfera principalmente O_2/N_2), na oxicombustão ocorre alterações nas propriedades do meio, tais como densidade, capacidade calorífica e emissividade, difusividade térmica (ARIAS et al., 2008), os processos de transferência de calor e características das cinzas (IRFAN et al., 2012; LÓPEZ et al., 2014).

A substituição do N_2 pelo CO_2 pode também afetar outras propriedades, das quais cita-se a temperatura de ignição, estabilidade do queimador, propagação da chama, temperatura do gás, evolução de poluentes entre outros (IRFAN et al., 2012; LÓPEZ et al., 2014; WALL et al., 2009). Estes efeitos são atribuídos principalmente às temperaturas mais baixas da combustão,

[17] https://www.nrcan.gc.ca/energy/coal/carbon-capture-storage/4307, disponível em 19/07/2018.

uma vez que a substituição do CO_2 pelo N_2 contido no ar leve a uma maior capacidade calorífica específica mais alta e, como consequência, ocorre uma diminuição na temperatura das partículas do combustível na queima (ARIAS et al., 2008; WALL et al., 2009).

A tecnologia de oxicombustão possibilita também a aplicação da biomassa em processo de geração de energia, contribuindo ainda mais para a redução do CO_2 (ARIAS et al., 2008; SHER et al., 2018). Entretanto, o desafio no uso de biomassa em sistemas geradores em operação a carvão refere-se à diferença no comportamento destes dois combustíveis, dificultando a substituição total da biomassa pelo carvão mineral. De forma a superar este desafio, o uso de misturas de carvão-biomassa (co-combustão ou *cofiring*) surge como uma alternativa para reduzir as emissões de CO_2.

Estima-se que a utilização de 10% de biomassa na co-combustão com o carvão mineral pode levar a uma redução de 45 a 450 milhões de toneladas nas emissões de CO_2 até 2035 (SAHU; CHAKRABORTY; SARKAR, 2014). A redução nas emissões de GHG é uma função da proporção da biomassa na mistura, porém melhores resultados são descritos para um máximo de 20% em massa de biomassa. Andrić et al. (2015) mostraram que a co-combustão de carvão e biomassa na proporção de 20 e 80%, respectivamente, levou a uma redução em média de 18% das emissões de CO_2.

Embora o assunto pertença à área de combustão e existam importantes grupos de pesquisas nesta área no estado de São Paulo, o assunto de oxicombustão de biomassa é relevante, relativamente novo e pouco explorado no Brasil. Em uma busca na base SCOPUS (maio/2018) referente ao tema abordado no projeto, utilizando-se as palavras chaves *Oxy-fuel* AND *combustion* AND *biomass* nos campos "Article title, Abstract e Keywords, no período de 2008 a 2018, limitado à subárea de Energia, resultou em 114 artigos publicados. Destes, apenas 4 são de pesquisadores brasileiros, sendo 3 de grupos do Rio Grande do Sul (publicados nos anos de 2009, 2016 e 2017) e um de 2018 que é resultado de uma orientação de mestrado da docente. Considerando outros países, em 2018 foram publicados apenas 8 artigos. A partir desta busca, descreve-se na sequência os artigos mais importantes

Pu et al. (2015) estudaram as características da combustão e a dinâmica térmica de misturas de carvão-biomassa sobre diferentes atmosferas de oxicombustão usando análise termogravimétrica. Os resultados mostraram que com um aumento na concentração de O_2, as curvas TG/DTG tenderam a um deslocamento para regiões de menor temperatura. Os resultados do desempenho da combustão indicaram que um aumento na concentração de O_2 pode melhorar significativamente as condições de combustão. Os valores de energia de ativação aparente

foram também determinados, os quais mostraram a ocorrência de um aumento proporcional em função do aumento da concentração de O_2.

Contreras; García-Frutos; Bahillo (2016) examinaram o comportamento da oxicombustão de uma mistura carvão-biomassa usando a análise termogravimétrica em diferentes ambientes de oxicombustão (O_2+CO_2) e compararam com testes em atmosfera de combustão convencional. Um carvão sub-betuminoso e duas biomassas foram selecionadas para este estudo. Os resultados obtidos para os componentes puros mostraram que as temperaturas de máxima taxa de reação, determinadas na condição de oxicombustão, foram mais baixas que aquelas encontradas durante uma combustão convencional. Quando o carvão é misturado com a biomassa, a reatividade de ambos os combustíveis é modificada. O combustível mais reativo provoca uma redução da concentração de oxigênio e aumenta a temperatura e, assim, melhora a temperatura de ignição. Os resultados indicaram que a combustão do carvão é melhor quando é misturada com biomassa em uma condição de oxicombustão.

Wei et al. (2016) avaliaram o comportamento da oxicombustão de uma mistura de lignita e eucalipto usando as técnicas de análise térmica. A influência da concentração de O_2, razão de aquecimento e a proporção da biomassa sobre o desempenho da oxicombustão foram estudados e comparados com ensaios de combustão. A temperatura de ignição e o índice de queima aumentou com o aumento da concentração de O_2 durante a oxicombustão. O índice de queima numa condição de oxicombustão (40% O_2 + 60% CO_2) apresentou um valor de 5 a 7 vezes maior que em condição de combustão. As temperaturas de ignição e *burnout* da mistura entre lignita e eucalipto decresceram com o aumento da fração mássica de biomassa ou da concentração de oxigênio. Além disso, a máxima taxa de perda de massa, assim como a média, aumentou proporcionalmente com a fração de biomassa e a concentração de oxigênio na atmosfera de oxicombustão.

Darmawan et al. (2017) procederam a co-combustão de uma biomassa (*Empty Fruit Bunch*) com carvão. Nesse estudo foi realizado um processo de tratamento hidrotérmico antes da combustão de modo a converter a biomassa *in natura* em um produto similar ao carvão. Por meio da simulação no software Aspen plus® foi observado que a combinação de tratamento hidrotérmico e co-combustão em uma planta de sistema integrado pode ser uma maneira positiva de gerar eletricidade com eficiência energética global 37,09%. Além disso, foi observado que o custo de produção de combustível e o custo de transporte são parâmetros necessários para o desenvolvimento de co-combustão de biomassa em grande escala na cadeia de suprimentos integrada.

Bhuiyan; Blicblau; Naser (2017) investigaram o impacto da co-combustão de biomassa com o carvão e o efeito da combustão retardada em diferentes condições sobre o desempenho de uma caldeira. Os autores afirmam que a co-combustão da mistura é a principal maneira de mitigar a futura crise energética e reduzir a poluição. Além disso, eles relatam que a investigação experimental não é suficiente para levantar informações detalhadas de diferentes processos e reações dentro do forno, tais como fenômeno de combustão, previsão das emissões de gases de combustão, mistura adequada de combustíveis, reações químicas, combustão de partículas e trajetórias de partículas. De modo a superar essas limitações foi implementado uma modelagem numérica de combustão e *slagging combustion*.

Contreras et al. (2018), ressaltam que é conhecido que o uso de biomassa de alto teor de compostos alcalinos e combinado às condições modificadas e a composição do gás de combustão em processo de oxicombustão levam a ambientes mais corrosivos. No entanto, são escassas informações em relação ao destino de outros poluentes tóxicos encontrados em concentrações residuais, como o mercúrio, nos processos de oxicombusstão de biomassa. Considerando este desafio, de forma de minimizar os possíveis dados nas caldeiras, os autores investigaram o efeito do processo de oxicombustão de misturas de carvão e biomassa sobre o particionamento e especiação de mercúrio em um combustor de leito fluidizado borbulhante de laboratório. Os autores concluíram que, em altas temperaturas (850 °C), a a condição de oxicombustão aumenta a volatilização do Hg e a sua oxidação na fase gasosa, para altas porcentagens de O_2 (30% v/v). Em temperaturas < 350 °C, o efeito da atmosfera de oxicombustão na especiação de Hg é mais notável na co-combustão de carvão/biomassa, comparado ao carvão puro.

Galina et al. (2018) estudaram o comportamento térmico de misturas de carvão, bagaço de cana de açúcar e bagaço de sorgo biomassa como biomassa em ambientes simulados de combustão (O_2/N_2) e combustão oxi-combustível (O_2/CO_2), considerando diferentes porcentagens de biomassa na mistura com carvão (10, 25, 50 e 75%) em analisador termogravimétrico. Foram determinados parâmetros de combustão, sendo que os resultados indicaram que, embora o bagaço de cana de açúcar tenha a menor energia de ativação, o comportamento térmico de ambas as biomassas é semelhante, sendo uma alternativa para suprir a energia necessária durante a entressafra da cana de açúcar.

5 SISTEMATIZAÇÃO CRÍTICA DA PRODUÇÃO ACADÊMICA

5.1 APRESENTAÇÃO

Em 2008, a docente finalizou seu doutorado intitulado por "Um estudo da sorção de SO_2 por calcário em analisador termogravimétrico e na combustão de carvão em leito fluidizado", com apoio financeira do FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Após seu doutorado, a docente deu continuidade nas suas pesquisas no tema de dessulfuração, aplicando novas técnica até então não utilizada pela docente, como a porosimetria. Com apoio financeiro da FAPESP, no seu primeiro pós-doutorado (2008-2010), a docente utilizou técnicas de porosimetria por adsorção de nitrogênio e por intrusão de mercúrio na avaliação dos calcários para uso em processo de dessulfuração. Estas técnicas são fundamentais para avaliar o comportamento de bloqueio de poros de materiais calcários durante a combustão, uma vez que os processos de dessulfuração referem-se às reações gás-sólido. Concomitantemente a este projeto, a docente desenvolveu atividades de coorientação de alunos de iniciação científica e mestrado visando o uso de materiais renováveis aplicados à geração de energia.

Em 2010, a docente foi aceita na *University of Southampton*, na Inglaterra, no Grupo de Pesquisa do Prof. Kai H. Luo, sendo desenvolvidos estudos na área de dessulfuração em leito fluidizado com apoio financeiro da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Após seu retorno ao Brasil (2011), a FAPESP concedeu mais um ano de bolsa de pós-doutorado, sendo que a docente iniciou suas pesquisas na área de captura de carbono pelo processo de *Calcium Looping* (Ca-L). Neste mesmo ano, a docente passou a coorientar alunos de doutorado no tema de oxicombustão.

Em 2012 a docente foi contratação pela UNESP, na Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, na função de Professor Assistente Doutor (MS3.1) em RDIDP (regime de dedicação integral à docência e a pesquisa), cumprindo suas funções no Departamento de Energia. Neste mesmo ano a docente foi credenciada no Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, iniciando orientação de alunos nos temas de combustíveis renováveis e tecnologias de CCS (carbonatação mineral e oxicombustão). A partir de junho/2017 a docente fez a progressão horizontal para a função de Professor Assistente Doutor (MS3.2).

No mesmo ano de sua contratação, a docente colaborou ativamente no Projeto Regular financiado pela FAPESP (Processo 2011/19920-7), coordenado pelo Prof. Dr. João Andrade de

Carvalho Junior, no qual foi investigado o uso de rochas silicatos (serpentinitos) para captura de carbono por CM (Carbonatação Mineral). Com a verba deste projeto e financiamento complementar foi possível construir uma infraestrutura adequada para o desenvolvimento de pesquisas na área de captura de carbono e combustíveis renováveis.

Em 2015 a docente submeteu projeto ao CNPq, sendo deferido a partir de março/2016, uma bolsa de Produtividade em Pesquisa nível 2 do CNPq na Engenharia Mecânica, para o desenvolvimento de pesquisas na área de combustíveis renováveis e oxicombustão.

Com a finalização do projeto regular (2011/19920-7) e a fim dar continuidade nas pesquisas de CM, a docente passou a coordenar o projeto apoiado pela FAPESP (Auxilio Regular - Processo 2016/15749-5), para desenvolver pesquisas nas tecnologias de CM e Ca-L (*Calcium Looping*), além da aplicação da Avaliação de Ciclo de Vida em termelétrica sem e com captura de carbono.

Nesta breve apresentação, é possível verificar que as pesquisas desenvolvidas pela docente sempre foram voltadas para a área de energia. A partir dos projetos financiados pela FAPESP, foi possível consolidar linha de pesquisa de captura de carbono na instituição onde a docente atua. Além disso, a contratação da docente fortaleceu as pesquisas dentro do Departamento de Energia na aplicação de materiais lignocelulósicos para geração de energia, com a criação do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC_3) em 2016. O LC_3 conta hoje, com uma boa infraestrutura para caracterização de combustíveis (fósseis e renováveis) e um Grupo de Pesquisa (Grupo LC_3) especializado em técnicas experimentais voltadas para aplicação em combustíveis e captura de carbono.

Dentre as pesquisas desenvolvidas pelo Grupo do LC_3 sob a coordenação/orientação da docente (finalizadas ou em andamento), citam-se: 1 Projeto de Auxílio Regular da FAPESP; bolsa de Produtividade em Pesquisa Nível 2 (PQ2 na Engenharia Mecânica); 3 bolsas CNPq PDJ (Pós-doutorado Jr.); 1 tese de doutorado e 5 dissertações de mestrado defendidas; 7 alunos de iniciação científica finalizados com bolsa, sendo 4 PIBIQ-CNPq, 1 PIBIT-CNPq, 2 FAPESP além de 1 bolsa BAAE (Bolsa de Apoio Acadêmico e de Extensão I, UNESP) e 1 bolsa da ANP para financiar um trabalho final de graduação. A docente também orientou 5 trabalhos de conclusão de curso, sendo 3 deles diretamente vinculados às atividades desenvolvidos no LC_3.

A docente também exerceu atividades administrativas, diretamente ligada à pesquisa, tendo tido um mandato como Vice-Presidente e outro como Presidente da CPP (Comissão Permanente de Pesquisa). A mesma também é membro dos Conselhos da Pós-graduação em

Engenharia Mecânica e do Departamento de Energia da FEG/UNESP. Ainda na Pesquisa, a docente é Líder do Grupo de Pesquisa do CNPq em "Modelagem de Sistemas e Processos Térmicos e Hidráulicos".

5.2 PUBLICAÇÕES EM NÚMEROS QUANTITAVOS E QUALITATIVOS

A análise crítica apresentada neste capítulo refere-se aos 22 artigos da docente publicados após o seu doutorado nos quais são abordados os temas de pesquisas desenvolvidos no período entre 2010 e 2018. Os 22 artigos são listados no Apêndice A, sendo apresentado no Quadro 1 o resumo com a descrição de cada uma das publicações, em ordem cronológica. São apresentadas informações importantes, como a classificação no estrato Qualis (CAPES) nas Engenharias III e o número de citações até outubro de 2018, considerando dados obtidos das bases do *Scopus* e *Web of Science* (WoS). No Quadro 1 são também indicados o processo investigado, a matéria prima e técnica utilizada. Na última coluna é descrito de que forma a docente atuou, sendo que as publicações se deram em decorrência de pesquisas de pós-doutorado, coorientações ou orientações de alunos, supervisão de pós-doutorado e colaborações.

A partir das informações descritas no Quadro 1 é possível evidenciar os avanços nas investigações da docente considerando a produção gerada no período de 10 anos. Observa-se também no Quadro 1 que os artigos [1], [11], [12], [15] e [16] não foram citados e não possuem fator de impacto, sendo classificados no estrado Qualis como B4 e B5. Entretanto, estes artigos foram importantes no desenvolvimento dos alunos que estavam sob a orientação/coorientação da docente e que ainda não haviam finalizado o projeto de pesquisa de mestrado ou doutorado. O artigo [7] é produto do primeiro pós-doutorado da docente e sua importância refere-se ao primeiro artigo com dados preliminares em tecnologia CCS. O artigo [10], que apesar de não ter citações, possui fator de impacto e possui Qualis B2, sendo produto de 4 anos de coorientação de um aluno de iniciação científica. Considera-se, porém, que este artigo possui resultados relevantes e, possivelmente, não houve citação devido ao escopo da revista ter sido inadequado. Os demais artigos listados no Quadro 1 foram citados nas bases Scopus e WoS. Os artigos [14], [21] e [22] referem-se aos projetos finalizados de mestrado e doutorado sob a orientação da docente e os artigos [17], [18], [19] e [22] referem-se à supervisões de pós-doutorado, mostrando o seu potencial na formação de recursos humanos.

Os relatórios gerados a partir das buscas no Scopus e WoS são apresentados no Anexo A.

Quadro 1. Resumo dos materiais e condições aplicadas nos artigos publicados.

(continua)

Nr. artigo, autores/ano.	*Journal*	*Qualis / Fator de Impacto / Citações Scopus-WoS*	*Matérias Primas*	*Aplicação*	*Técnicas*	*Atuação da docente*
[01] Mortari et al. (2010)	Engenharia Térmica	B4 / Nd / 0-0	Bagaço da cana de açúcar; carvão.	Combustão; pirólise.	TGA	Coorientadora (mestrado)
[02] Ávila et. (2010)	Química Nova	B2 / 0,567 / 3-3	Dolomita.	Bloqueio de poros; dessulfuração.	TGA	Autora (pós-doutorado)
[03] Mortari et al. (2010)	Química Nova	B2 / 0,567 / 2-2	Calcita.	Difusão; dessulfuração.	TGA	Coorientadora (mestrado)
[04] Ávila et al. (2011)	Environmental Technology	B1 / 1,751 / 7-6	Calcita; dolomita.	Cinética; combustão; captura de carbono.	TGA	Autora (pós-doutorado)
[05] Ávila et al. (2012)	Applied Surface Science	A2 / 3,387 / 7-7	Dolomita.	Bloqueio de poros; dessulfuração	TGA	Autora (pós-doutorado)
[06] Crnkovic et al. (2012)	Biomass & Bioenergy	A2 / 3,219 / 22-18	Glicerol; sebo bovino	Combustão; cinética.	TGA	Colaboradora
[07] Ávila et al. (2013)	Engenharia Térmica	B4 / Nd / 0-0	Dolomita.	Captura de carbono.	TGA	Autora (pós-doutorado)
[08] Mortari et al. (2013)	Energy & Fuels	A2 / 3,091 / 1-1	Dolomita; calcita	Combustão; dessulfuração	TGA; PA-N2.	Coorientadora (mestrado)
[09] Pecora et al. (2014)	Fuel Processing Technology	A1 / 3,752 / 12-12	Bagaço da cana de açúcar; casca de café; semente de tucumã; casca de arroz	Combustão; fluidização	Reator de leito fluidizado; TGA.	Colaboradora.

Quadro 1. Resumo dos materiais e condições aplicadas nos artigos publicados.

(continuação)

Nr. artigo, autores/ano.	*Journal*	*Qualis / Fator de Impacto / Citações Scopus-WoS*	*Matérias Primas*	*Aplicação*	*Técnicas*	*Atuação da docente*
[10] Mazak et al. (2015)	Brazilian Archives of Biology and Technology	B2 / 0,644 / 0-0	Glicerol; sebo bovino; Tradescantia KU-20	Combustão; emissões geradas; efeitos mutagênicos.	Câmara de fumigação. .	Coorientadora (iniciação científica)
[11] Ribeiro et a. (2016)	Sodebrás	B5 / Nd / 0-0	Bagaço de cana de açúcar; bagaço de cana de sorgo; carvão.	Combustão.	TGA.	Orientadora (mestrado)
[12] Gutiérrez et al. (2017)	Engenharia Térmica	B4 / Nd / 0-0	Biomassas diversas	Gaseificação	Simulação	Orientadora (mestrado)
[13] Ávila et al. (2017)	Applied Thermal Engineering	A1 / 3,356 / 4-4	Carvão.	Combustão; cinética.	Reator de leito fluidizado; TGA.	Autora.
[14] Quiroga et al. (2017)	Applied Thermal Engineering	A1 / 3,356 / 3-1	Etanol; gasolina	Combustão; Cinética.	TGA.	Orientadora
[15] Vieira et al. (2017)	Sodebrás	B5 / Nd / 0-0	Casca de arroz	Pirólise	Reator de leito fixo; TGA.	Orientadora.
[16] Vieira et al., (2017)	Sodebrás	B5 / Nd / 0-0	Serpentinitos (GO e MG).	Captura de carbono	Reator de laboratório.	Orientadora.
[17] Arce et al. (2017)	Journal of Cleaner Production	A1 / 5,1755 / 8-7	Serpentinito (GO).	Captura de carbono	Reator de laboratório; TGA.	Supervisora (pós-doutorado)

Quadro 1. Resumo dos materiais e condições aplicadas nos artigos publicados.

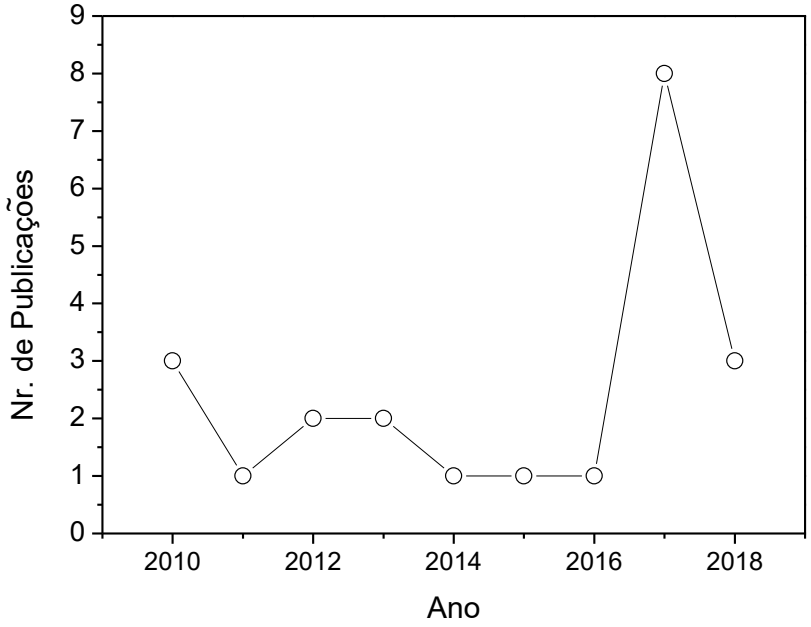
(continuação)

Nr. artigo, autores/ano.	*Journal*	*Qualis / Fator de Impacto / Citações Scopus-WoS*	*Matérias Primas*	*Aplicação*	*Técnicas*	*Atuação da docente*
[18] Arce Ferrufino et al. (2017)	Hidrometallurgy	Nd / 2,605 / 2-3	Serpentinito (GO).	Captura de carbono.	Reator de laboratório; TGA.	Supervisora. (pós-doutorado)
[19] Luna et al. (2017)	Particuology	A2 / 2,621 / 3-3	Particulados.	Combustão; fluidização.	Simulação numérica	Supervisora
[20] Amaro et al. (2018)	Energy	A1 / 4,52 / 1-0	Biomassas diversas.	Gaseificação; fluidização	Simulação numérica.	Orientadora (mestrado).
[21] Galina et al. (2018)	Journal of the Energy Institute	B1 / 3,204 / 1-0	Carvão mineral, bagaço de cana de açúcar e de sorgo biomassa.	Combustão; oxicombustão	TGA	Orientadora (mestrado).
[22] Arce Ferrufino et al. (2018)	Journal of CO_2 Utilization	Nd / 4,292 / 2-1	Serpentinito (S-GO)	Captura de Carbono;	Reator de laboratório.	Supervisora. (pós-doutorado).

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 9 mostra-se o número de publicações estratifica pelo ano de publicação. Observa-se que houve publicações em todos os anos no período avaliado, sendo que o ano de 2007 foi o mais produtivo (8 publicações), em decorrência das defesas dos alunos de mestrado e doutorado, além de finalizações de supervisões de pós-doutorado.

Figura 9. Quantidade de publicações estratificada por ano.

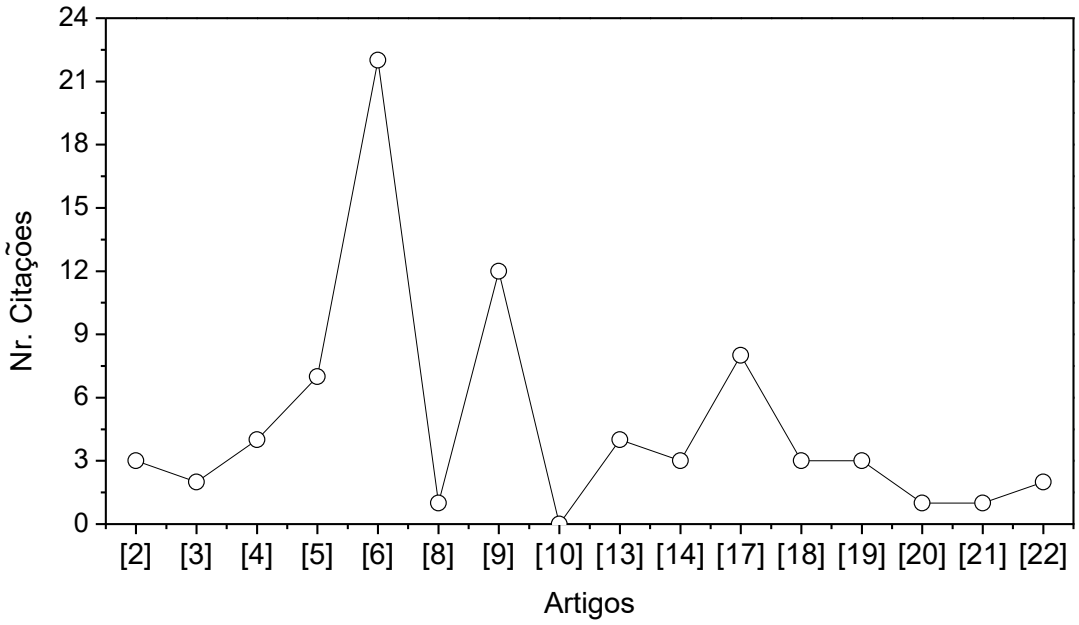


Fonte: Autoria própria.

Considerando os artigos indexados nas bases de dados que listados no Quadro 1 (total de 16 artigos), estes foram citados 78 vezes no Scopus e 68 vezes no WoS. Após a retiradas das duplicidades de citações nas duas bases consultadas, o total das citações foram de 79 vezes. Na Figura 10 apresenta-se o número de citações estratificadas por artigo.

Dentre os artigos publicados, verifica-se que o [6] foi o que ganhou maior visibilidade, possivelmente por ser tratar de um resíduo da produção de biodiesel, que é de grande interesse, e por ter a participação de universidade internacional (*University of Hannover*, Alemanha). Vale ressaltar que o artigo [17] vem ganhado grande interesse, considerando o tempo em que foi publicado (2017), sendo justificado pela relevância dos resultados e do tema da pesquisa (CCS).

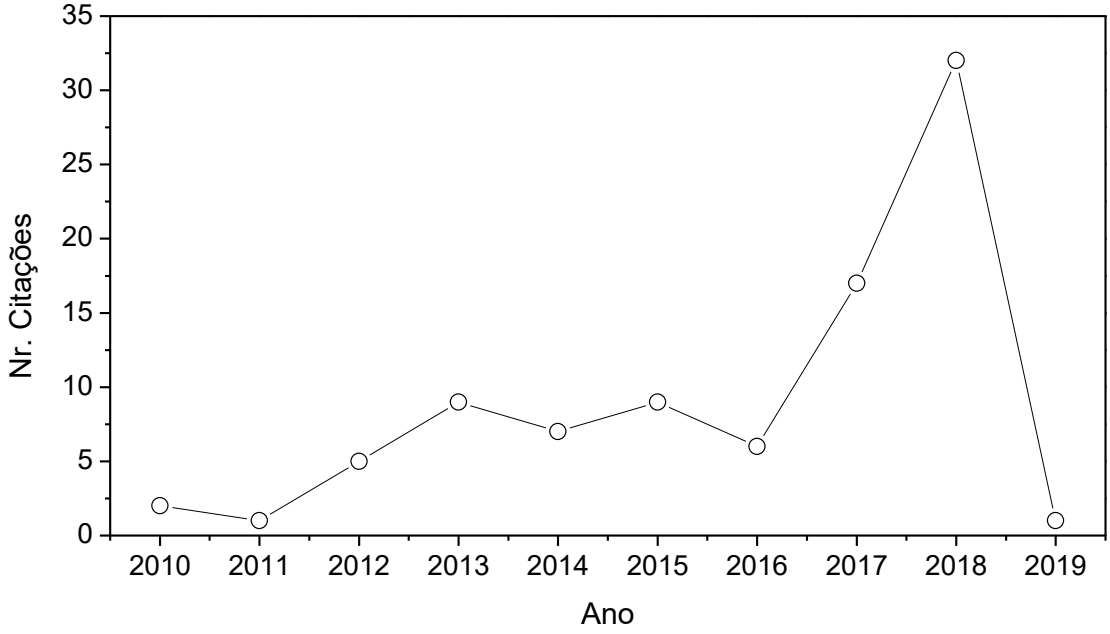
Figura 10. Quantidade de citações estratificadas por artigo.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 11 é apresentado o número de citações por ano, totalizando 79 citações referente aos 16 artigos indexados nas bases Scopus e WoS, sendo observado um comportamento crescente ao longo dos anos. Ressalta-se ainda, que constam 2 citações do artigo [22] para publicações de 2019.

Figura 11. Quantidade de citações estratificadas por ano.

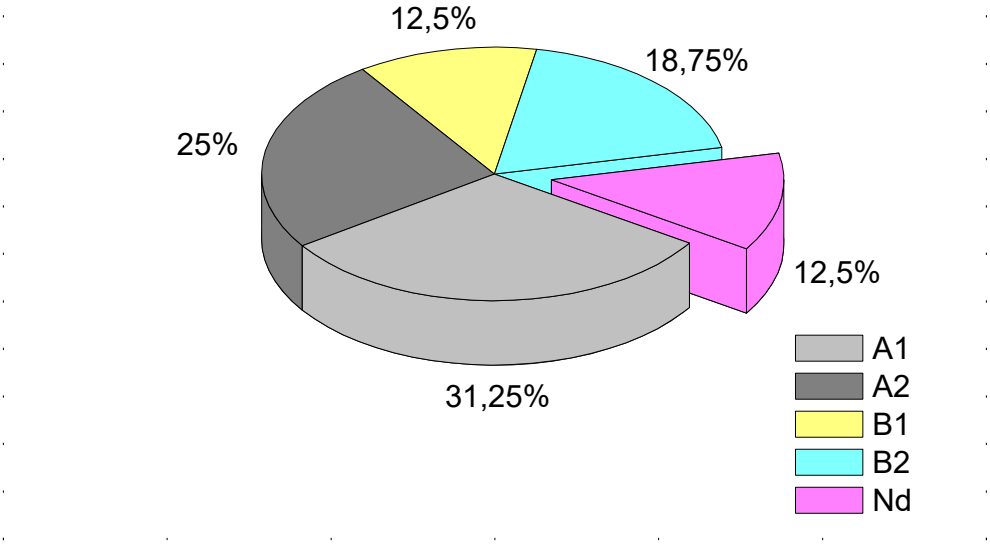


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 12 apresenta-se o percentual de artigos indexados estratificados pelo Qualis, nas Engenharias III. Nota-se que o maior percentual dos artigos publicados pela docente está no estrato A1 e aproximadamente 69% das publicações estão classificadas como A1, A2 e B1, indicando a relevância destas publicações.

Os artigos identificados como Nd referem-se aos artigos publicados em 2017 [18] e 2018 [22] que ainda não foram classificados pela CAPES. Porém, verifica-se que estes possuem alto fator de impacto (2,605 e 4,292) e, possivelmente, serão classificados como B1, A2 ou A1.

Figura 12. Percentual de artigos estratificados pelo Qualis (Engenharias III).



Fonte: Autoria própria.

5.3 ANÁLISE CRÍTICA DOS ARTIGOS MAIS CITADOS

De acordo com a base de dados Scopus, a docente possui índice h6 (I.h6), ou seja, 6 artigos que foram no mínimo citados 6 vezes, sendo estes listados no Quadro 2. Observa-se, entretanto, que o artigo descrito na sexta linha do Quadro 2 referem-se aos resultados do doutorado da docente. Assim, este artigo não será comentado e fez-se a inclusão do próximo artigo listado no Scopus, [13], com o potencial de aumentar o índice de publicações para h7, uma vez que esta publicação é recente e possui atualmente 4 citações.

Na última coluna do Quadro 2 apresentam-se as linhas de pesquisas abordadas nos artigos, cujos temas foram classificadas no capítulo 1 como: (I) caracterização das matérias primas, (II) processos termoquímicos de conversão e (III) avaliação da mitigação das emissões

geradas.

Quadro 2. Artigos com mais citações, classificando a docente como índice h6.

Nr. Artigo	*Ano*	*Journal*	*Qualis*	*Fato de impacto*	*Citações*	*Linha de Pesquisa*
[06]	2012	Biomass & Bioenergy	A2	3,219	22	I e II
[09]	2014	Fuel Processing Technology	A1	3,752	12	I e II
[17]	2017	Journal of Cleaner Production	A1	5,175	8	I e III
[04]	2011	Environmental Technology	B1	1,751	7	I e II
[05]	2012	Applied Surface Science	A2	3,387	7	I, II e III
-	2006	Química Nova	B2	0,567	6	I e III
[13]	2017	Applied Thermal Engineering	A1	3,356	4	I, II e III

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o tema I foi abordada em todos os artigos, pois as caracterizações físico-química das matérias primas avaliadas não estão disponibilizadas na literatura. Nos artigos [5] e [13] foram abordados todos os temas que fazem parte da linha de pesquisa da docente. Salienta-se a importância da contribuição do artigo [17], que foi bastante citado considerando-se que é recente (2017). Além disso, refere-se a tecnologia de CCS iniciado após a última bolsa de pós-doutorado da docente concedida pela FAPESP, sendo que este tema foi fortalecido após a sua contratação pela UNESP. Nota-se também que os artigos que contribuíram para o índice h6 (Quadro 2) da docente foram classificados, em sua maioria, no estrado A do Qualis.

O artigo [04] foi resultado do pós-doutorado no exterior, com o apoio da CAPES, sob a supervisão do Prof. Dr. Kai H. Luo, tendo sido iniciado no Brasil (USP/EESC) e finalizado na Inglaterra (University of Southampton). Neste trabalho foi investigada a influência da pressão parcial de dióxido de carbono (CO_2) no processo de decomposição térmica de duas amostras de calcários com caracterização bastante diferenciadas. As amostras de calcita (CI) e dolomita (DP) foram submetidas aos ensaios de análise termogravimétrica (TGA) em testes não isotérmicos, utilizando-se cinco razões de aquecimento em atmosfera dinâmica de ar e enriquecida com CO_2 (15%). Os valores de energias ativação (E_α) foram 197,4 kJ/mol e 188,1 kJ/mol para as amostras CI e DP, respectivamente. Considerando-se as características

diferenciadas das amostras, observou-se que a amostra DP com 15% de CO_2 se decompôs em duas etapas, devido à presença de Mg em sua estrutura, indicando uma mudança de mecanismo de decomposição. Assim, concluiu-se que para amostras de dolomita deve-se considerar separadamente as duas regiões para o estudo cinético. Os resultados obtidos neste estudo são relevantes para o entendimento das mudanças de comportamento na decomposição térmica de calcários com pressão parcial de CO_2 quando aplicadas a tecnologias como Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), nas quais o dióxido de carbono está presente em altas concentrações.

O artigo [5], contrariamente ao anterior, foi iniciado na Inglaterra, também sob a supervisão do Prof. Dr. Kai H. Luo, e finalizado no Brasil (USP/EEC). O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a mudança na estrutura porosa durante a reação de sulfatação de materiais calcários, quando estes são inseridos em combustores de leito fluidizado a fim de capturar o SO_2 liberado na queima do carvão. Por meio de ensaios de porosimetria, foi investigado o bloqueio dos poros em função de diferentes tempos de reação de sulfatação. As amostras sulfatadas foram obtidas em reator tubular, sendo aplicada a TGA como método para garantir a completa calcinação das amostras. Os resultados foram conclusivos, sendo possível obter uma correlação entre o bloqueio de poros e o tempo de sulfatação. Considerando o processo como um todo, o melhor ajuste foi fornecido por uma equação de decaimento exponencial de primeira ordem. Observou-se também que a região de mesoporos da dolomita foi a mais afetada pelo bloqueio dos poros durante o processo de estudado.

O artigo [6] é resultado de uma colaboração com a *University of Hannover* (Alemanha) por meio de intercâmbio de aluno. Neste trabalho fez-se um estudo cinético da combustão da glicerina bruta e sebo o bovino, por meio da análise térmica (TGA e DTA), a fim de avaliar o potencial destes resíduos como combustíveis. As curvas TG/DTG do processo foram divididas em várias fases, sendo que a segunda, denominada PH2, foi escolhida para o estudo cinético por estar associada à ignição do processo combustão. Para a região PH2 os valores de energia de ativação entre 90-42 kJ/mol e 50-113 kJ/mol para glicerina bruta e sebo bovino, respectivamente. Os valores de energia de ativação obtidos na fase pré-ignição mostraram que a glicerina bruta ocorreu em valores maiores, requerendo um suporte energético adicional no início dos processos de combustão. Em contrapartida, o sebo bovino entrou em ignição mais facilmente, evidenciado pelos menores valores menores de energia de ativação na pré-ignição. A análise térmica diferencial (DTA) mostrou um evento endotérmico na região PH2 para a glicerina bruta correspondente à devolatilização, enquanto para o sebo bovino, esta etapa

apresentou um evento exotérmico, denominado LTO (oxidação em baixa temperatura), que está correlacionado com a devolatilização seguida de combustão.

No artigo [9], também em colaboração com pesquisadores da UNICAMP, os autores investigaram cinco biomassas (bagaço de cana, serragem de pino, casca de café, semente de tucumã e casca de arroz) com base nas propriedades térmicas e físico-químicas e o comportamento fluidodinâmico de misturas binárias biomassa areia. Neste estudo, foram utilizadas misturas binárias compostas por biomassa e areia como material inerte para investigar o comportamento da fluidização. A morfologia das amostras foi determinada por MEV, e as propriedades térmicas foram encontradas por TGA e análise térmica diferencial (DTA). O comportamento da fluidização foi investigado em um leito fluidizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica local, onde foram avaliadas a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}). A composição dos resultados das propriedades térmicas das amostras de biomassa por sua estrutura morfológica avaliada através de MEV permitiu compreender que existem várias diferenças entre os materiais de biomassa testados, que tais diferenças podem afetar os processos de combustão. Verificou-se que os comportamentos diferenciados na decomposição térmicas das biomassas devem ser levados em consideração para prever o comportamento da fluidização quando estes forem submetidos à fluidização sob condições de alta temperatura. Os resultados mostraram que a previsão da U_{mf} de misturas biomassa-inerte através de uma correlação empírica apresentou desvios de 1 até 63% em relação aos experimentos. Assim, foi concluído que as correlações devem ser cautelosamente usadas para predizer o valor da U_{mf} para misturas biomassa-inerte.

No artigo [13], foi iniciado durante o primeiro pós-doutorado da docente, porém foi interrompido durante o estágio no exterior, tendo sido retomado após a sua contratação pela UNESP. Neste trabalho foi obtida a temperatura de ignição de dois carvões betuminosos num combustor atmosférico de leito fluidizado borbulhante (LFB) e um analisador, sendo os resultados comparados com ensaios de TGA. Nos testes de LFB, a temperatura de ignição foi obtida em função das mudanças nas concentrações de O_2, CO_2 e SO_2 medidas em analisadores de gases. Na técnica de TGA, a temperatura de ignição foi determinada pela avaliação das curvas obtidas nos processos de combustão e pirólise. Considerou-se também os resultados de energia de ativação dos carvões na avaliação das temperaturas de ignição, sendo associadas com as mudanças nos seus valores durante o processo de combustão. Os resultados mostram que o carvão com menor energia de ativação também apresentou a menor temperatura de ignição e maior teor de volátil em sua composição. A aplicação de dois critérios de ignição

diferentes (TGA e LFB) resultou em temperaturas de ignição semelhantes. Concluiu-se também que as características físico-químicas dos carvões investigados foram relacionadas com suas reatividades para a predição dos comportamentos de temperaturas de ignição sob diferentes condições de operação, como àquelas aplicadas em LFB.

A importância do artigo [17] está na linha de pesquisa que a docente fortaleceu após a sua contratação pela UNESP. No trabalho investigou-se o processo de dissolução ácida de rochas silicatos (serpentinitos) a fim de maximizar a extração dos principais elementos utilizados na captura de carbono (Mg e Fe) e produzir sílica amorfa (SiO_2) com alta pureza. Para diminuir a quantidade de ensaios, e reduzir custos, aplicou-se um delineamento experimental (Taguchi) com o objetivo de avaliar os parâmetros que mais influenciam o processo de dissolução, tais como: granulometria, concentração de ácido clorídrico (HCl), temperatura de processo e razão massa da matéria prima por volume de solução. A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para relacionar a estrutura do material com o desempenho do processo. As extrações de Mg e Fe foram eficientes, atingindo 88 ± 2% de Mg e Fe extraídos durante os primeiros 30 min de reação, sob condições brandas de processo. Verificou-se também que o excesso de ácido favore a extração de Mg e Fe em apenas 10 ± 5%.

A partir da análise destes 6 artigos mais citados, faz-se um resumo das principais contribuições dos mesmos, bem como as lacunas científicas identificadas, como mostrado no Quadro 3.

Pela análise crítica das publicações listadas no Quadro 3, observa-se que nas publicações da docente as lacunas científicas não foram descritas de forma clara nas conclusões. Estas foram identificadas nas discussões dos resultados. Ressalta-se, entretanto, na importância de deixar claro nas conclusões as lacunas científicas de forma a incrementar a citação dos artigos publicados.

Quadro 3. Contribuições e lacunas científicas identificadas nos artigos da docente que foram mais citações na base do Scopus.

Nr. artigo.	*Contribuição*	*Lacuna científica identificada*
[06]	Foi estabelecido uma relação direta entre a energia de ativação e o atraso de ignição, sendo que os resultados obtidos podem auxiliar em projetos de reatores para a combustão de matérias primas renováveis.	Desenvolver um modelo cinético em que não é assumido que o valor da energia de ativação modifique ao longo da reação.
[09]	A combinação entre os resultados das propriedades físico-químicas e do comportamento fluidinâmico das biomassas permitiu predizer parâmetro de combustão para os materiais estudados, em condições de combustão em leito fluidizado.	Propor equações específicas para a determinação de velocidade mínima de fluidização para misturas de biomassa e inerte, de forma a obter melhor ajuste aos dados experimentais.
[17]	Foi possível conhecer as propriedades físico químicas de serpentinos nacionais para uso em processo CCS por CM. A técnica de planejamento experimental utilizada mostrou-se adequada para avaliar do potencial na aplicação de matérias primas estudas em tecnologia CCS, minimizando tempo de ensaios, uso de recurso e impacto ambiental.	Propor novas metodologias para a recuperação do ácido utilizado no processo (HCl) de forma a diminuir o consumo energético e viabilizar o uso a tecnologia de CM em escala industrial
[04]	Foi possível compreender as mudanças no comportamento da decomposição térmica de calcários considerando a pressão parcial de CO_2 quando aplicadas a tecnologias (CCS), nas quais o dióxido de carbono está presente em altas concentrações.	Utilizar técnicas de porosimetria para explicar as consequências das características físicas, tais como distribuição, forma e tamanho das partículas, porosidade e área superficial, na reatividade química do material utilizado em reações gás-sólido
[05]	Foi possível obter uma correlação entre a eficiência da dessulfuração com as mudanças nas características físicas de uma dolomita brasileira, considerando o desenvolvimento de bloqueio de poros durante a reação gás-sólido entre o SO_2 e a superfície da dolomita.	Não foi identificada. Ressalta-se que esta pesquisa foi proposta em função da lacuna científica identificada no artigo [4]
[13]	Foi proposto uma forma de predição do comportamento e valor da temperatura de ignição sob condição de combustão em reator de leito fluidizado, a partir das características físico-químicas de carvões minerais com diferentes graus de evolução (rank).	Não foi identificada.

Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÃO

A produção científica após o doutorado da docente abordou assuntos de interessa à área de energia, fortalecendo as linhas de pesquisas do departamento em que atua nos temas voltados à caracterização das matérias primas; processos termoquímicos de conversão; avaliação e mitigação das emissões geradas.

O conhecimento das propriedades físico-químicas e geométricas dos combustíveis utilizadas na geração de energia são fundamentais para a melhoria do desempenho de tais materiais quando aplicados aos processos de conversão termoquímica, como combustão gaseificação e pirólise. O mesmo ocorre com as matérias primas utilizadas nos processos de captura de carbono, tais como rochas silicatos ou calcários. As propriedades específicas de cada matéria prima influenciam fortemente o processo e, portanto, a aplicação de metodologias adequadas na caracterização dos materiais é essencial para aplicá-lo a processos de conversão termoquímica ou processos de captura de carbono.

As análises térmicas são amplamente aplicadas em estudos para avaliação do potencial de combustíveis alternativos ou matérias primas para uso em processos de captura de carbono, sendo também aplicadas na avaliação de novos combustíveis e atmosferas características de combustão, oxicombustão, gaseificação e carbonatação. A aplicação de reatores de leito fluidizado na combustão e gaseificação da biomassa tem sido amplamente explorada na literatura, porém, ainda há muitos desafios na fluidização da biomassa devido à carência de conhecimento a respeito das propriedades de suas partículas e do comportamento fluidodinâmico. Dentre os processos termoquímicos de conversão a pirólise tem recebido especial atenção na recuperação de energia a partir da biomassa, por apresentar vantagens devido à economia na utilização de seus produtos como produtos químicos e biocombustíveis de alta densidade energética.

Os combustíveis fósseis são relevantes para a economia mundial, sendo urgente a necessidade de desenvolver tecnologias efetivas para o gerenciamento do carbono na produção de energia. Dentre as medidas propostas para reduzir as emissões de CO_2, citam-se a melhoria na eficiência energética das tecnologias existentes e o uso de tecnologias em que as emissões de CO_2 em sistemas geradores de energia sejam capturados e sequestrados. As tecnologias ou estratégias para reduzir as emissões podem ser avaliadas usando os critérios de mínimo impacto sobre a disponibilidade e custo da energia; a possibilidade de aplicação em larga escala e expansão da tecnologia e o mínimo impacto ambiental.

Considerando este cenário, a docente atua em pesquisas aplicadas à geração de energia, voltadas ao uso de combustíveis renováveis e tecnologias aplicadas à mitigação das emissões geradas nos processos termoquímicos de conversão. A partir das pesquisas desenvolvidas no seu pós-doutorado e dados obtidos por alunos de graduação e pós-graduação sob a sua orientação, bem como resultados de colaborações, 22 artigos publicados no período de 2010 a 2018 foram selecionados para a análise crítica, sendo identificadas as contribuições e lacunas científicas. Pela análise crítica da produção científica no período, foi possível evidenciar os impactos das publicações da docente, bem como o seu potencial na formação de recursos humanos.

A contribuição da docente ao Departamento de Energia (DEN) foi efetiva, demonstrada pela criação do Grupo de Pesquisa do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono, que atualmente possui colaboração com docentes do DEN e de outros departamentos da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

Pelas publicações apresentadas, é possível observar que a docente atua na mitigação dos impactos causados pela emissão de CO_2 por meio da aplicação de tecnologias CCS e uso de combustíveis renováveis. É natural que para projetos futuros, a docente também atue na eficiência energética, em colaborações com os docentes do DEN. Assim, para os próximos anos vislumbram-se publicações relevantes voltadas a pirólise convencional e catalítica, caracterização e estudo da fluidização da biomassa, tecnologias CCS, avaliação de ciclo de vida aplicada à geração de eletricidade e eficiência energética.

REFERENCIAS

ABDULLAH, M. Z.; HUSAIN, Z.; PONG, S. L. Y. Analysis of cold test results for various biomass fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, p. 487–494, 2003.

ABOULKAS, A.; HARFI, K. EL. Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen. **Oil Shale**, v. 25, n. 4, p. 426–443, 2008.

AHMED, M. B. et al. Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 76–86, 2016.

ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. 2010. 74 F. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ALVES, N. et al. Potencial uso de serpentinito no armazenamento mineral do CO_2. **Quimica Nova**, v. 36, n. 6, p. 773–777, 2013.

ANDRIĆ, I. et al. Environmental performance assessment of retrofitting existing coal fired power plants to co-firing with biomass: carbon footprint and emergy approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 13–27, set. 2015.

ANGELI, S. D.; MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Development of a novel-synthesized Ca-based CO2 sorbent for multicycle operation: Parametric study of sorption. **Fuel**, v. 127, p. 62–69, 2014.

ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A. Improving the stability of synthetic CaO-based CO_2 sorbents by structural promoters. **Applied Energy**, v. 156, p. 331–343, 2015.

ARCE, G. L. A. F. et al. Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO_2 mineral carbonation. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 142–151, 2017a.

ARCE, G. L. A. F. et al. Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 1324–1336, jan. 2017b.

ARIAS, B. et al. Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2753–2759, set. 2008.

ÁVILA, I. et al. Thermal decomposition kinetics of Brazilian limestones: Effect of CO_2 partial

pressure. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 33, n. 10, 2012a.

ÁVILA, I. et al. The Calcium Looping Cycle Study for Capturing Carbon Dioxide Applied To the Energy Generation. **Thermar Engineering**, v. 12, n. 2, p. 28–33, 2012b.

ÁVILA, I. et al. Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature. **Applied Thermal Engineering**, v. 114, 2017.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Determinação dos parâmetros de arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1275–1281, out. 2007.

AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p. 1002–1025, 2014.

AZDARPOUR, A. et al. A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 615–630, nov. 2015.

BACH, Q.-V. et al. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 239–246, set. 2016.

BARBIERI, J. C. Políticas Públicas Indutoras de Inovações Tecnológicas Ambientalmente Saudáveis Nas Empresas. **Rap**, v. 2, n. 31, p. 135–152, 1997.

BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds**. First ed. Estados Unidos: Taylor & Francis, 2006.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**. First ed. New York: Elsevier, 2010.

BHUIYAN, A. A.; BLICBLAU, A. S.; NASER, J. Co-firing of biomass and slagging in industrial furnace: A review on modelling approach. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 838–854, dez. 2017.

BLAMEY, J. et al. The calcium looping cycle for large-scale CO_2 capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 2, p. 260–279, 2010.

BOBICKI, E. R. et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass.

Organic Geochemistry, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, dez. 1999.

BROWNSORT, P. A. Summary for Policymakers. In: Intergovernmental Panel On Climate Change (Ed.). . **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. p. 1–30.

BURATTI, C. et al. Thermogravimetric analysis of the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 154–162, jun. 2015.

BURHENNE, L. et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, 2013.

CAMPOY, M. et al. Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 677–685, 2009.

CARDOSO, C. R. et al. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. **Powder Technology**, v. 245, p. 105–114, set. 2013.

CARRASCO, J. L. et al. Pyrolysis of forest residues: An approach to techno-economics for bio-fuel production. **Fuel**, v. 193, p. 477–484, abr. 2017.

CARVALHO JR., J. A. DE; MCQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. 1a. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007.

CARVALHO, W. S. et al. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 372–380, 2015.

CHACARTEGUI, R. et al. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO_2 power cycle. **Applied Energy**, v. 173, p. 589–605, jul. 2016.

CHAIWONG, K. et al. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 600–606, set. 2013.

CHAMPAGNE, S. et al. The effect of steam addition to the calciner in a calcium looping pilot plant. **Powder Technology**, v. 290, p. 114–123, mar. 2016.

CHARITOS, V. V. A.; ATHEN, G. Experimental Characterization of the Calcium Looping

Process for CO_2 Capture. 2013.

CHEN, J. et al. Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 592–602, set. 2015a.

CHEN, L.; YONG, S. Z.; GHONIEM, A. F. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 156–214, abr. 2012.

CHEN, W.-H.; KUO, P.-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2580–2586, jun. 2010.

CHEN, Z. et al. Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 251–259, nov. 2015b.

CHENG, J. et al. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 29, n. 5, p. 381–405, 2003.

CHEVANAN, N. et al. Bulk density and compaction behavior of knife mill chopped switchgrass, wheat straw, and corn stover. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 207–214, 2010.

CHIANG, K.-Y.; CHIEN, K.-L.; LU, C.-H. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: Suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. **Applied Energy**, v. 100, p. 164–171, dez. 2012.

CHUNGSANGUNSIT, T. et al. Environmental Profile of Power Generation from Rice Husk in Thailand. v. 024, n. December, p. 739–742, 2004.

CLARKE, K. L.; PUGSLEY, T.; HILL, G. A. Fluidization of moist sawdust in binary particle systems in a gas-solid fluidized bed. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 24, p. 6909–6918, 2005.

CONESA, J. A. et al. Kinetic model for the combustion of tyre wastes. **Fuel**, v. 77, n. 13, p. 1469–1475, out. 1998.

CONNELL, D. P. et al. Process simulation and economic analysis of the Calcium Looping Process (CLP) for hydrogen and electricity production from coal and natural gas. **Fuel**, v. 105,

p. 383–396, 2013.

CONTRERAS, M. L. et al. Assess of biomass co-firing under oxy-fuel conditions on Hg speciation and ash deposit formation. **Fuel**, v. 215, n. November 2017, p. 395–405, mar. 2018.

CONTRERAS, M. L.; GARCÍA-FRUTOS, F. J.; BAHILLO, A. Study of the thermal behaviour of coal/biomass blends during oxy-fuel combustion by thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1643–1655, 2016.

COOPER, C. D.; KIM, B.; MACDONALD, J. Estimating the Lower Heating Values of Hazardous and Solid Wastes. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 49, n. 4, p. 471–476, 27 abr. 1999.

COPPOLA, A. et al. Reactivation by water hydration of the CO_2 capture capacity of a calcium looping sorbent. **Fuel**, v. 127, p. 109–115, jul. 2014.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. 1a. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2008.

CRELLING, J. C. et al. Combustion characteristics of selected whole coals and macerals. **Fuel**, v. 71, n. 2, p. 151–158, fev. 1992.

CRNKOVIC, P. M. et al. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 8–16, 2012.

CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E.; PAGLIUSO, J. D. Kinetics study of the SO_2 sorption by Brazilian dolomite using thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 161–166, 2006.

CUI, H.; GRACE, J. R. Fluidization of biomass particles: A review of experimental multiphase flow aspects. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 1–2, p. 45–55, 2007.

CUMMING, J. W. Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy. **Fuel**, v. 63, n. August 1983, p. 1436–1440, 1984.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.

DARMAWAN, A. et al. Hydrothermally-treated Empty Fruit Bunch Cofiring in Coal Power Plants: A Techno-Economic Assessment. **Energy Procedia**, v. 105, p. 297–302, 2017.

DAVINI, P.; GHETTI, P.; MICHELE, D. Investigation of coal of the combustion of particles. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1083–1088, 1996.

DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, M. et al. NO and N_2O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed combustor. **Fuel**, v. 150, p. 146–153, jun. 2015.

DEAN, C. C. et al. The calcium looping cycle for CO_2 capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 6, p. 836–855, jun. 2011.

DEMIRAL, İ.; ŞENSÖZ, S. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut (Corylus Avellana L.) Bagasse: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 28, n. 12, p. 1149–1158, set. 2006.

DEMIRBAS, A. Carbon Dioxide Disposal via Carbonation. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 29, n. 1, p. 59–65, jan. 2007.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, jul. 2001.

DIEGO, M. E. et al. International Journal of Greenhouse Gas Control Experimental testing of a sorbent reactivation process in La Pereda 1 . 7 MW th calcium looping pilot plant. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 50, p. 14–22, 2016.

DIEGO, M. E.; ALONSO, M. Operational feasibility of biomass combustion with in situ CO_2 capture by CaO during 360h in a 300kWth calcium looping facility. **Fuel**, v. 181, p. 325–329, out. 2016.

DLUGOGORSKI, B. Z.; BALUCAN, R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 353–367, 2014.

DOOLEY, K. L. **Slow pyrolysis biochar from forestry residue and municipal and farm wastes : Characterization and their use in greenhouses as a soil amendment By**. [s.l.] Memorial University of Newfoundland, 2015.

DURÃES, F. O. M. Sorgo sacarino: desenvolvimento de tecnologia industrial. **Agroenergia em Revista**, p. 7, ago. 2011.

DURÃES, F. O. M.; MAY, A.; PARRELLA, R. A. **Sistema Agroindustrial do Sorgo Sacarino no Brasil e a Participação Público- Privada: Oportunidades, Perspectivas e**

DesafiosDocumentos / Embrapa Milho e Sorgo. Sete Lagoas: 2012.

ENGIN, B.; ATAKÜL, H. Air and oxy-fuel combustion kinetics of low rank lignites. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 2, p. 311–322, abr. 2018.

EPE. **Energia renovável: hidráulica, biomassa, eólica, solar e oceânica**. 2016. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

FAGERLUND, J.; HIGHFIELD, J.; ZEVENHOVEN, R. Kinetics studies on wet and dry gas–solid carbonation of MgO and $Mg(OH)_2$ for CO_2 sequestration. **RSC Advances**, v. 2, n. 27, p. 10380, 2012.

FLAGAN, R. C.; SEINGELD, J. H. **Fundamentals of Air Pollution Engineering**. New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1988.

FLORIN, N.; FENNELL, P. Carbon capture technology: future fossil fuel use and mitigating climate change. **Grantham Institute for Climate Change**, n. Briefing paper no, 3, p. 1–20, 2010.

FLYNN, J. H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. **Journal of Thermal Analysis**, v. 27, n. 1, p. 95–102, maio 1983.

FORMISANI, B.; GIRIMONTE, R.; LONGO, T. The fluidization process of binary mixtures of solids: Development of the approach based on the fluidization velocity interval. **Powder Technology**, v. 185, n. 2, p. 97–108, 2008.

FOUDA, M. F. R.; AMIN, R. E.-S.; ABD-ELZAHER, M. M. Extraction of magnesia from Egyptian serpentine ore via reaction with different acids. 2. Reaction with nitric and acetic acids. **The Chemical Society of Japan**, v. 69, n. 7, p. 1913–1916, 1996.

GALINA, N. R. et al. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, 2018.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 565–573, 1996.

GIL, L.; ANDRADE, M. H.; COSTA, M. DO C. **Os TRL como ferramenta na avaliação tecnológicaRevista Ingenium**, 2014.

GÖVERT, B. et al. Measurement of reaction rates for pulverized fuel combustion in air and oxyfuel atmosphere using a novel fluidized bed reactor setup. **Fuel**, v. 201, p. 81–92, ago. 2017.

HECHT, E. S. et al. Effect of CO_2 gasification reaction on oxy-combustion of pulverized coal char. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 1699–1706, jan. 2011.

HEIL, P. et al. Experimental investigation on the effect of O_2 and CO_2 on burning rates during oxyfuel combustion of methane. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 3407–3413, jan. 2011.

HEMMATI, A. et al. Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase. **International Journal of Mineral Processing**, v. 130, p. 20–27, 2014a.

HEMMATI, A. et al. Solid products characterization in a multi-step mineralization process. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 210–219, 2014b.

HERZOG, H. J. New technologies could reduce carbon dioxide emissions to the atmosphere while still allowing the use of fossil fuels. **Environmental science & technology**, v. 1, p. 148–153, 2001.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. 2nd. ed. New York: Elsevier, 2003.

HILLS, T. et al. Carbon Capture in the Cement Industry: Technologies, Progress, and Retrofitting. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 368–377, 2016.

HOENIG, M.; KERSABIEC, A. DE. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods : present status. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1297–1307, 1996.

HORNBERGER, M.; SPÖRL, R.; SCHEFFKNECHT, G. Calcium Looping for CO_2 Capture in Cement Plants - Pilot Scale Test. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 6171–6174, 2017.

HOWARD, J. R. **Fluidized bed technology: principles and applications.** New York: CRC Press, 1989.

HSU, C.-P.; HUANG, A.-N.; KUO, H.-P. Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1183–1186, 2015.

HU, Y. et al. Structurally improved CaO-based sorbent by organic acids for high temperature CO2 capture. **Fuel**, v. 167, p. 17–24, mar. 2016.

HU, Y.; AHN, H. Process integration of a Calcium-looping process with a natural gas combined cycle power plant for CO_2 capture and its improvement by exhaust gas recirculation. **Applied Energy**, v. 187, p. 480–488, 2017.

HU, Y. Q.; KOBAYASHI, N.; HASATANI, M. Effects of coal properties on recycled-NOx reduction in coal combustion with O_2/recycled flue gas. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 14, p. 2331–2340, ago. 2003.

HUIJGEN, W. J. J.; WITKAMP, G. J.; COMANS, R. N. J. Mineral CO_2 sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 24, p. 9676–9682, 2005.

HUNTZINGER, D. N. et al. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 6, p. 1986–1992, 2009.

IEA. **Key World Energy Trends- Excerpt from: world energy balancesIea**. Paris: 2016.

IONASHIRO, M. **Giolito - Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2a. Ed. ed. Araraquara: 2004.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, n. 8, 1980.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change** (L. A. Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Meyer, Ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

IPCC. **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.

IRFAN, M. F. et al. Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N_2/O_2) and different oxy-fuel (O_2/CO_2) atmospheres. **Energy**, v. 37, n. 1, p. 665–672, jan. 2012.

JABBOUR, C. J. C. Tecnologias ambientais: em busca de um significado. **Revista de Administração Pública**, v. 44, n. 3, p. 591–611, 2010.

JIA, L. et al. Study of coal and coke ignition in fluidized beds. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 635–642, 2006.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KARATEPE, N.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 213, p. 147–150, jan. 1993.

KIM, K. H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida). **Bioresource Technology**, v. 118,

p. 158–162, ago. 2012.

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

KONGKAEW, N.; PRUKSAKIT, W.; PATUMSAWAD, S. Thermogravimetric Kinetic Analysis of the Pyrolysis of Rice Straw. **Energy Procedia**, v. 79, p. 663–670, 2015.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2nd. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.

LACKNER, K. S. et al. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. **Energy**, v. 20, n. 11, p. 1153–1170, jan. 1995.

LACKNER, K. S.; BUTT, D. P.; WENDT, C. H. Progress on binding CO2 in mineral substrates. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. S259–S264, 1997.

LEKAKH, S. N. et al. Kinetics of aqueous leaching and carbonization of steelmaking slag. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 39, n. 1, p. 125–134, 2008.

LI, Y. et al. Modified CaO-based sorbent looping cycle for CO2 mitigation. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 697–704, abr. 2009.

LIM, A. C. R. et al. Kinetic Analysis of Rice Husk Pyrolysis Using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1247–1251, 2016.

LIU, H. Sulfation behavior of limestone under high CO2 concentration in O2/CO2 coal combustion. **Fuel**, v. 79, n. 8, p. 945–953, jun. 2000.

LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. **Fuel**, v. 158, p. 159–165, 2015.

LOPES, F. C. R.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J. Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 392–402, 2016.

LÓPEZ, R. et al. Oxy-combustion of corn, sunflower, rape and microalgae bioresidues and their blends from the perspective of thermogravimetric analysis. **Energy**, v. 74, p. 845–854, set. 2014.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 777–788, 2009.

LU, J. J.; CHEN, W. H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, p. 49–57, 2015.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A uidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation ; application of chemical-looping combustion. v. 56, p. 3101–3113, 2001.

MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochimica Acta**, v. 28, p. 1–6, 1979.

MACKRORY, A. J.; TREE, D. R. Measurement of nitrogen evolution in a staged oxy-combustion coal flame. **Fuel**, v. 93, p. 298–304, 2012.

MAROTO-VALER, M. M. et al. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO2 sequestration. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 14–15, p. 1627–1645, 2005.

MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Development of new CaO based sorbent materials for CO_2 removal at high temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 1, p. 119–127, 2008a.

MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Parametric Study of the CaO-$Ca_{12}Al_{14}$ O_{33} Synthesis with Respect to High CO_2 Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 9537–9543, 2008b.

MARTÍNEZ, A. et al. Energy penalty reduction in the calcium looping cycle. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 7, p. 74–81, mar. 2012.

MARTINI, M. et al. Investigation of the process operability windows for Ca-Cu looping for hydrogen production with CO2 capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 73–88, 2016.

MAYORAL, M. C. et al. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. **Thermochimica Acta**, v. 370, n. 1–2, p. 91–97, 2001.

MAYORAL, M. C.; ANDRÉS, J. M.; GIMENO, M. P. Optimization of mineral carbonation process for CO2 sequestration by lime-rich coal ashes. **Fuel**, v. 106, p. 448–454, 2013.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MONTES-HERNANDEZ, G. et al. Mineral sequestration of CO_2 by aqueous carbonation of

coal combustion fly-ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1347–1354, 2009.

MOON, C. et al. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 47, p. 232–240, maio 2013.

MORAN, M. J. et al. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 8a. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2018.

MORTARI, D. A. et al. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse , Coal and Their Blends. **Thermal Engineering**, v. 9, n. 1 and 2, p. 81–88, 2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. DE. **Análise Térmica de Materiais**. 1a. ed. São Paulo: iEditora, 2002.

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

OLAJIRE, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO_2. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 109, p. 1–29, 2013.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Bubbling fluidization of biomass and sand binary mixtures: Minimum fluidization velocity and particle segregation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 72, p. 113–121, 2013.

OYEDUN, A. O. et al. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 471–481, dez. 2014.

PARIKHA, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, mar. 2005.

PARK, A. H. A.; FAN, L. S. CO2 mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22–23, p. 5241–5247, 2004.

PATTIYA, A. Thermochemical Characterization of Agricultural Wastes from Thai Cassava Plantations. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 33, n. 8, p. 691–701, 2011.

PÉCORA, A. A. B. et al. Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 188–197. 2014.

PENNER, L. et al. Mineral carbonation: Energy costs of pretreatment options and insigths gaines fromflow loop reation studies. v. 5, 2004.

PEREJÓN, A. et al. On the relevant role of solids residence time on their CO 2 capture performance in the Calcium Looping technology. **Energy**, v. 113, p. 160–171. 2016.

PU, G. et al. Co-combustion characteristics of inferior coal and biomass blends in an oxygen-enriched atmosphere. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1452–1461, 2015.

QUIROGA, L. C. R.; BALESTIERI, J. A. P.; ÁVILA, I. Thermal behavior and kinetics assessment of ethanol/gasoline blends during combustion by thermogravimetric analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 115, p. 99–110, mar. 2017.

R. RAO, T.; RAM. BHEEMARASETTI, J. V. Minimum fluidization velocities of mixtures of biomass and sands. **Energy**, v. 26, n. 6, p. 633–644, 2001.

RASUL, M. G.; RUDOLPH, V. Fluidized bed combustion of Australian bagasse. **Fuel**, v. 79, n. 2, p. 123–130, 2000.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987–998, 1996.

RENFORTH, P. et al. Silicate production and availability for mineral carbonation. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 6, p. 2035–2041, 2011.

RIBEIRO, A. P. R. A. **Influência daqaulidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

RIDHA, F. N. et al. Assessment of limestone treatment with organic acids for CO_2 capture in Ca-looping cycles. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 284–291, dez. 2013.

SAHU, S. G.; CHAKRABORTY, N.; SARKAR, P. Coal–biomass co-combustion: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 575–586, nov. 2014.

SANNA, A et al. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO_2. **Chemical Society reviews**, v. 43, p. 8049–8080, 2014.

SHAO, Y. et al. Experimental flow behaviors of irregular particles with silica sand in solid waste fluidized bed. **Powder Technology**, v. 234, p. 67–75, 2013.

SHEN, C. et al. Experimental Study of Combustion Characteristics of Bituminous Char Derived under Mild Pyrolysis Conditions. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 11, p. 5322–5330, 19 nov. 2009.

SHER, F. et al. Oxy-fuel combustion study of biomass fuels in a 20 kWthfluidized bed combustor. **Fuel**, v. 215, n. December 2017, p. 778–786, 2018.

SHIMIZU, T. et al. A TWIN FLUID-BED REACTOR FOR REMOVAL OF CO_2. v. 77, n. January, 1999.

SIPILÄ, J.; TEIR, S.; ZEVENHOVEN, R. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. **Report VT**, p. 52, 2008.

SUAREZ, J. A. et al. Coffee Husk Briquettes: A New Renewable Energy Source. **Energy Sources**, v. 25, n. 10, p. 961–967, out. 2003.

SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. The Effect of CaO Sintering on Cyclic CO_2 Capture in Energy Systems. v. 53, n. 9, 2007.

SYMONDS, R. T. et al. CO_2 capture performance of CaO-based pellets in a 0.1 MWth pilot-scale calcium looping system. **Powder Technology**, v. 290, p. 124–131, 2016.

TANAKA, H. Thermal analysis and kinetics of solid state reactions. **Thermochimica Acta**, v. 267, n. November 1994, p. 29–44, 1995.

TEIR, S. et al. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, n. 1–2, p. 36–46, 2007a.

TEIR, S. et al. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO_2. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, n. 1–3, p. 1–15, 2007b.

TEIR, S. **Fixation of carbon dioxide by producting carbonates from minerals and steelmakingslags**. [s.l.] Helsinki University of Technology, 2008.

TEIR, S. et al. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, v. 86, n. 2, p. 214–218, 2009.

TOFTEGAARD, M. B. et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 5, p. 581–625, out. 2010.

TOGNOTTI, L. et al. Measurement of Ignition Temperature of Coal Particles Using a Thermogravimetric Technique. **Combustion Science and Technology**, v. 44, n. 1–2, p. 15–28. 1985.

TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO2 atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 1, p. 1–14. 2017.

TORRI, I. D. V. et al. Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues

through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 680–6902016.

TORRONTEGUI, M. D. Assessing the Mineral Carbonation Science and Technology MSc program in Chemical and Bioengineering. p. 51, 2010.

VALÉRIO, E. C. et al. **Sustentabilidade: Um desafio aos rizicultores do Vale do Paraíva**. XVI Prêmio Expocom 2009 – Exposição da Pesquisa Experimental em Comunicação. **Anais**...Taubaté: 2009

VIEIRA, F. R. **Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo**. Guaratinguetá, 89 f.: Dissertação (mestrado), Universidade Estadual Paulista, Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 36, n. 1, p. 42–45, 1996.

WALL, T. et al. An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 8, p. 1003–1016, ago. 2009.

WANG, J. et al. CaO-based sorbents for capturing CO_2 in clean energy processes. v. 21, n. 2, p. 187–192, 2010.

WANG, K. et al. Natural dolomite modified with carbon coating for cyclic high-temperature CO_2 capture. **Applied Energy**, v. 165, p. 14–21, mar. 2016.

WANG, W. et al. Effect of the presence of HCl on cyclic CO_2 capture of calcium-based sorbent in calcium looping process. **Applied Energy**, v. 125, p. 246–253, jul. 2014.

WANG, X.; MAROTO-VALER, M. M. Integration of CO_2 capture and mineral carbonation by using recyclable ammonium salts. **ChemSusChem**, v. 4, n. 9, p. 1291–1300, 2011.

WANG, Y.; LIN, S.; SUZUKI, Y. Study of Limestone Calcination with CO_2 Capture : Decomposition Behavior in a CO_2 Atmosphere. n. 1, p. 3317–3321, 2007.

WEI, Y. et al. Evaluation on oxy-fuel co-combustion behavior of Chinese lignite and eucalyptus bark. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1667–1684, 2016.

WU, C.-H. et al. Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: pyrolysis kinetics. **Fuel**, v. 76, n. 12, p. 1151–1157, 1997.

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

YIN, J. et al. Reactivation of calcium-based sorbent by water hydration for CO_2 capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 38–44. 2012.

YUAN, T.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 333–341, 2015.

ZEMAN, F. Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO_2 capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 2, p. 203–209. 2008.

ZEVENHOVEN, R.; ELONEVA, S.; TEIR, S. Chemical fixation of CO2 in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1–4, p. 73–79, 2006.

ZHANG, Y.; JIN, B.; ZHONG, W. Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 3, p. 745–754, 2009.

APÊNDICE A – Lista dos Artigos Avaliados

[1] Mortari, D.A.; **ÁVILA, I**; Santos, A.M.; Crnkovic, P.M. Study of thermal decomposition and ignition temperature of bagasse, coal and their blends. Engenharia Térmica, v. 9, p. 81-88, 2010.

[2] **ÁVILA, I**; Crnkovic, P.M. ; Milioli, F.E. . Metodologia para o estudo da porosidade de dolomita em ensaio de sulfatação interrompida. Química Nova (Impresso), v. 33, p. 1732-1738, 2010.

[3] Mortari, D.A.; Crnkovic, P.M.; **ÁVILA, I**; Milioli, F.E. . Interpretação do mecanismo de difusão no processo gás-sólido da reação de dessulfurização. Química Nova (Impresso), v. 33, p. 1887-1891, 2010.

[4] **ÁVILA, I**; Crnkovic, P.M.; Milioli, F.E.; Luo, K.H. Thermal decomposition kinetics of Brazilian limestones: effect of CO partial pressure. Environmental Technology, v. 32, p. 1-8, 2011.

[5] **ÁVILA, I**; Crnkovic, P.M.; Milioli, F.E. ; Luo, K.H. . Investigation of the pore blockage of a Brazilian dolomite during the sulfation reaction. Applied Surface Science, v. 258, p. 3532-3539, 2012.

[6] Crnkovic, P.M.; Koch, C.; **ÁVILA, I**; Mortari, D.A.; Cordoba, A.Y.M.; Santos, A.M. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. Biomass & Bioenergy, v. 44, p. 8-16, 2012.

[7] **ÁVILA, I**.; Mortari, D.A.; Santos, A.M.; Crnkovic, P.M. The calcium looping cycle study for capturing carbon dioxide applied to the energy generation. Engenharia Térmica, v. 12, p. 28-33, 2013.

[8] Mortari, D.A.; **ÁVILA, I**.; Crnkovic, P.M. Response surface methodology applied to evaluate the SO_2 sorption process by two Brazilian limestones. Energy & Fuels (Print), v. 28, p. 2890−2898, 2013.

[9] Pecora, A.A.B.; **ÁVILA, I**.; Lira, C.S. ; Cruz, G.; Crnkovic, P.M. Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors. Fuel Processing Technology, v. 124, p. 188-197, 2014.

[10] Mazak, D.T.; **ÁVILA, I**.; Crnkovic, P.M.; Cordoba, A.Y.M.; Pagliuso, J.D. The

Mutagenic Potential Caused by the Emissions from Combustion of Crude Glycerin and Diesel Fuel. Brazilian Archives of Biology and Technology (Impresso), v. 58, p. 309-317, 2015.

[11] Ribeiro, N. S.; Luna, C.M.R.; **ÁVILA, I**. Combustão do bagaço de cana-de-açúcar para a geração de energia. Revista SODEBRAS, v. 11, p. 266-270, 2016.

[12] Gutiérrez, J. A.; Zevallos, A. M.; Perez, E. P.; **ÁVILA, I**. Velocity profile modeling for non-isothermal flows inside a circular tube. ENGENHARIA TÉRMICA, v. 16, p. 1-6, 2017.

[13] **ÁVILA, I**.; Crnkovic, Paula M.; Luna, C.M.R.; Milioli, F.E. Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature. Applied Thermal Engineering, v. 114, p. 984-992, 2017.

[14] Quiroga, L.C.R.; Balestieri, J.A.P.; **ÁVILA, I**. Thermal behavior and kinetics assessment of ethanol/gasoline blends during combustion by thermogravimetric analysis. Applied Thermal Engineering, v. 115, p. 99-110, 2017.

[15] Vieira, F. R.; Luna, C.M.R.; Baliestieri, F.M.P.; Barbosa, J.P.V.; Arce, G.L.A.F.; **ÁVILA, I.** Produção de biochar de casca de arroz por pirólise lenta. SODEBRAS, v. 12, p. 206-210, 2017.

[16] Vieira, K.R.M.; Arce, G.L.A.F.; **ÁVILA, I**.; Facio, V.O.; Carvalho Jr., J. A.; Soares Neto, T.G. Potencial de Captura de Carbono de Minerais e Rejeitos Brasileiros. Revista SODEBRAS, v. 12, p. 202-209, 2017.

[17] Ferrufino, G.LA.A; Neto, T.G.S.; **ÁVILA, I**.; Luna, C.M.R.; de Carvalho, J.A. Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method. Journal of Cleaner Production, v. 141, p. 1324-1336, 2017.

[18] Ferrufino, G.L.A.A.; Neto, T.G.S.; **ÁVILA, I.**; Luna, C.M.R.; dos Santos, J.C.; de Carvalho, J.A. Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO_2 mineral carbonation. Hydrometallurgy (Amsterdam), v. 169, p. 142-151-151, 2017.

[19] Luna, C.M.R.; Carrocci, L.R.; Arce, GRETTA L.A.F. ; **ÁVILA, I.** A comparative assessment of empirical and lattice Boltzmann method-based drag models for simulation of gas-solid flow hydrodynamics in a bubbling fluidized bed. Particuology,

v. 33, p. 129-137, 2017.

[20] Amaro, J.; Mendiburu, A.Z.; **ÁVILA, I.** Modeling of syngas composition obtained from fluidized bed gasifiers using Kuhn-Tucker multipliers. ENERGY, v. 152, p. 371-382, 2018.

[21] Galina, N.R.; Romero Luna, C.M.; Arce, G.L.A.F.; **ÁVILA, I**. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. JOURNAL OF THE ENERGY INSTITUTE, v. March, p. 1-14, 2018.

[22] Arce Ferrufino, G. L. A.; Okamoto, S.; dos Santos, J. C.; de Carvalho, J. A.; **ÁVILA, I**; Romero Luna, C. M.; Gomes Soares Neto, T. CO_2 sequestration by pH-swing mineral carbonation based on HCl/NH_4OH system using iron-rich lizardite 1T. Journal of CO_2 Utilization, v. 24, p. 164-173, 2018.

ANEXO A – Relatório de Citação do Scopus e WoS

Scopus

Citation overview

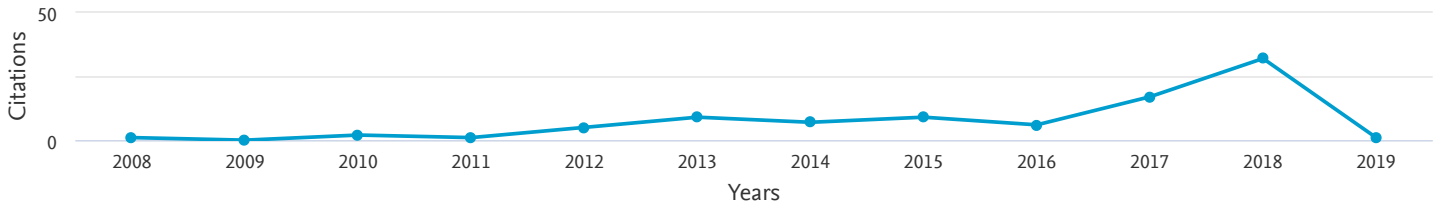
This is an overview of citations for this author.

Author *h*-index : 6 View *h*-graph

18 Cited Documents from "Ávila, Ivonete"

+ Save to list

Date range: 2008 to > 2018 Exclude self citations of selected author Exclude self citations of all authors Exclude citations from books Update



Sort on: Citation count (descending)

Page Remove

	Documents	Citations	<2008	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	>2018	Subtotal	Total
		Total	**1**	**1**	0	**2**	**1**	**5**	**9**	**7**	**9**	**6**	**17**	**32**	**1**	**90**	**91**
1	Determination of the activation energies of beef tallow and ...	2012							5	2	4	2	3	6		**22**	**22**
2	Prediction of the combustion process in fluidized bed based ...	2014									3	3	4	2		**12**	**12**
3	Leaching optimization of mining wastes with lizardite and br...	2017											4	4		**8**	**8**
4	Thermal decomposition kinetics of Brazilian limestones: Effe...	2012								2			3	2		**7**	**7**
5	Investigation of the pore blockage of a Brazilian dolomite d...	2012						2	1	2		1		1		**7**	**7**
6	[Thermogravimetric study of the effect of temperature and at...	2006	1	1			1		2					1		**5**	**6**
7	Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analy...	2017												4		**4**	**4**
8	[Methodology for the study of the dolomite porosity in essay...	2010						1	1		1			1		**4**	**4**
9	[Determination of the arrhenius parameters in the sulfur dio...	2007				2		1		1						**4**	**4**
10	CO<inf>2</inf>sequestration by pH-swing mineral carbonation ...	2018												2	1	**3**	**3**
11	A comparative assessment of empirical and lattice Boltzmann ...	2017												3		**3**	**3**
12	Thermal behavior and kinetics assessment of ethanol/gasoline...	2017											1	2		**3**	**3**
13	Influence of physicochemical properties of Brazilian serpent...	2017												2		**2**	**2**
14	[Interpretation of the mechanism diffusion in the gas-solid ...	2010											2			**2**	**2**
15	Modeling of syngas composition obtained from fluidized bed g...	2018												1		**1**	**1**
16	Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion envi...	2018												1		**1**	**1**
17	Response surface methodology applied to the evaluation of th...	2013									1					**1**	**1**
18	Effect of sorbent physical structure - Pore size distributio...	2009						1								**1**	**1**

Display: 20 results per page

ELSEVIER

Terms and conditions ↗ Privacy policy ↗

Copyright © 2018 Elsevier B.V ↗. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.
We use cookies to help provide and enhance our service and tailor content. By continuing, you agree to the use of cookies.

RELX Group™

Relatório de citações 15 resultados de Principal Coleção do Web of Science entre 2010 e 2019 Ir

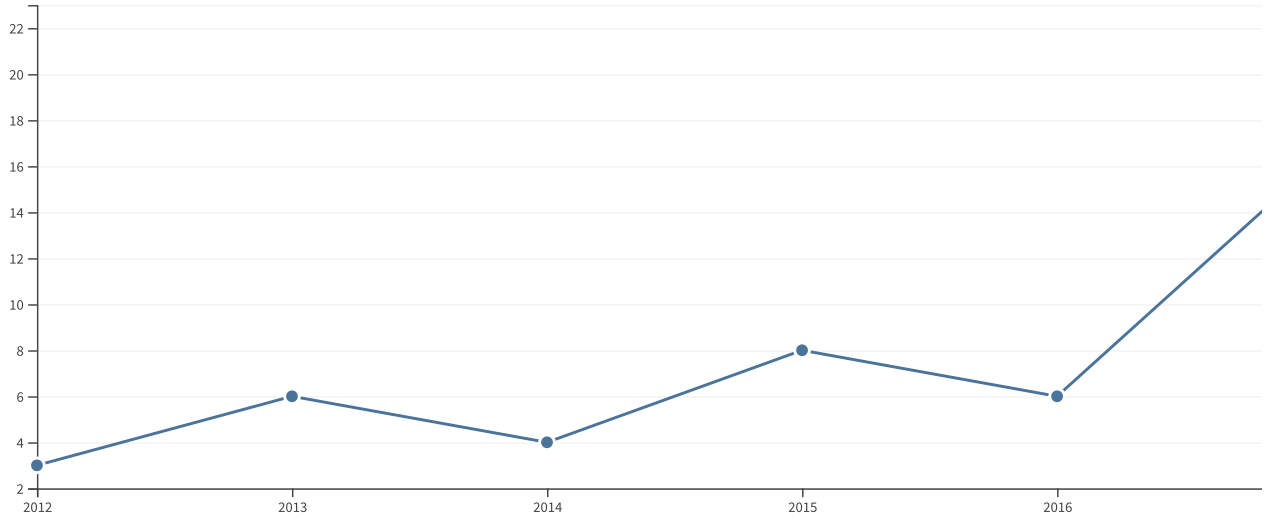
Você pesquisou por: **Da Lista marcada: ...Mais**

Este relatório reflete as citações de itens fonte indexados dentro de Principal Coleção do Web of Science. Faça uma Pesquisa de referência citada para incluir citações a itens não indexados dentro de Principal Coleção do Web of Science.

Dados para exportação: Salvar em arquiv...

Total de publicações	*h*-index	Soma do número de citações	Artigos que fizeram a citação
15 Analisar	5	65	63 Analisar
1999 – 2018	Média de citações por item: 4,33	sem autocitações: 57	sem autocitações: 57 Analisar

Número de citações por ano



Classificar por: Numero de citacoes Data Mais Página 1 de 2

		2010	2011	2012	2013	2014	Total	Média de citações por ano
Use as caixas de seleção para remover itens individuais deste relatório de citações								
ou para restringir a itens publicados entre 2010 e 2019 Ir		0	0	3	6	4	65	9.29
☐	1. Determination of the activation energies of beef tallow and crude	0	0	0	4	2	17	2.43

	glycerin combustion using thermogravimetry Por: Crnkovic, Paula Manoel; Koch, Christoph; Avila, Ivonete; et al. BIOMASS & BIOENERGY Volume: 44 Páginas: 8-16 Publicado: SEP 2012							
2.	**Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors** Por: Pecora, Arai A. B.; Avila, Ivonete; Lira, Claudio S.; et al. FUEL PROCESSING TECHNOLOGY Volume: 124 Páginas: 188-197 Publicado: AUG 2014	0	0	0	0	0	12	2.40
3.	**Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method** Por: Arce, Gretta L. A. F.; Neto, Turibio G. Soares; Avila, I.; et al. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION Volume: 141 Páginas: 1324-1336 Publicado: JAN 10 2017	0	0	0	0	0	6	3.00
4.	**Investigation of the pore blockage of a Brazilian dolomite during the sulfation reaction** Por: Avila, Ivonete; Crnkovic, Paula M.; Milioli, Fernando E.; et al. APPLIED SURFACE SCIENCE Volume: 258 Edição: 8 Páginas: 3532-3539 Publicado: FEB 1 2012	0	0	2	1	1	6	0.86
5.	**Thermal decomposition kinetics of Brazilian limestones: effect of CO2 partial pressure** Por: Avila, Ivonete; Crnkovic, Paula M.; Milioli, Fernando E.; et al. ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY Volume: 33 Edição: 10 Páginas: 1175-1182 Publicado: 2012	0	0	0	0	1	6	0.86
6.	**Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature** Por: Avila, Ivonete; Crnkovic, Paula M.; Luna, Carlos M. R.; et al. APPLIED THERMAL ENGINEERING Volume: 114 Páginas: 984-992 Publicado: MAR 5 2017	0	0	0	0	0	4	2.00
7.	**A comparative assessment of empirical and lattice Boltzmann method-based drag models for simulation of gas-solid flow hydrodynamics in a bubbling fluidized bed** Por: Romero Luna, Carlos M.; Carrocci, Luis R.; Arce, Gretta L. A. F.; et al. PARTICUOLOGY Volume: 33 Páginas: 129-137 Publicado: AUG 2017	0	0	0	0	0	3	1.50
8.	**Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO2 mineral carbonation** Por: Arce, Gretta L. A. F.; Neto, Turibio G. S.; Avila, I.; et al. HYDROMETALLURGY Volume: 169 Páginas: 142-151 Publicado: MAY 2017	0	0	0	0	0	3	1.50
9.	**METHODOLOGY FOR THE STUDY OF THE DOLOMITE POROSITY IN ESSAY OF INTERRUPTED SULFATION** Por: Avila, Ivonete; Crnkovic, Paula M.; Milioli, Fernando E. QUIMICA NOVA Volume: 33 Edição: 8 Páginas: 1732-U149 Publicado: 2010	0	0	1	1	0	3	0.33
10.	**INTERPRETATION OF THE MECHANISM DIFFUSION IN THE GAS-SOLID PROCESS OF THE DESSULFURIZATION REACTION** Por: Mortari, Daniela Andresa; Crnkovic, Paula Manoel; Avila, Ivonete; et al. QUIMICA NOVA Volume: 33 Edição: 9 Páginas: 1887-1891 Publicado: 2010	0	0	0	0	0	2	0.22

Selecionar página | Salvar em arquiv…

Classificar por: Numero de citacoes Data Mais Página 1 de 2

15 registro correspondeu à sua consulta dos 21.646.969 nos limites de dados selecionados.
Chave: = Estrutura disponível.

Clarivate
Acelerando a inovação

© 2018 Clarivate Aviso de direitos autorais Termos de uso Declaração de privacidade Política de Cookies

Inscreva-se no grupo de discussão do Web of Science Siga-nos