

CARLOS EDUARDO MENDES BRAZ

**Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em
processos térmicos de geração de energia**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química – *Campus* de Araraquara da Universidade Estadual Paulista – UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic

Araraquara

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

B827c	<p>Braz, Carlos Eduardo Mendes</p> <p>Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia / Carlos Eduardo Mendes Braz. – Araraquara : [s.n], 2014</p> <p>116 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic</p> <p>1. Análise térmica. 2. Biomassa. 3. Energia - Conversão. 4. Termogravimetria. 5. Cinética química. I. Título.</p>
-------	---

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

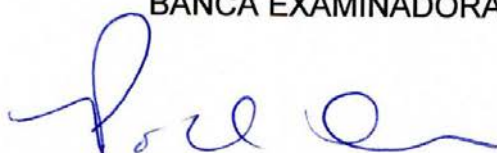
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

CARLOS EDUARDO MENDES BRAZ

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 03 de outubro de 2014.

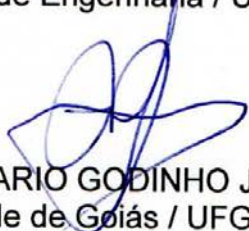
BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. PAULA CRISTINA GARCIA MANOEL CRNKOVIC - (Orientadora)
Engenharia Mecânica / USP / São Carlos - SP



Prof^a. Dr^a. IVONETE ÁVILA
Faculdade de Engenharia / UNESP / Guaratinguetá - SP



Prof. Dr. MARIO GODINHO JUNIOR
Universidade de Goiás / UFG / Catalão - GO

Dados Curriculares

Carlos Eduardo Mendes Braz

1. Dados Pessoais

Nascimento: 16 de maio de 1990

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Ibiá – MG

Filiação: Carlos Luiz Braz

 Maria Conceição da Silva Braz

Estado civil: Solteiro

Profissão: Químico

e-mail: carloshedumb@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

2008 – 2011: Bacharel em Química – Universidade Federal de Goiás
Campus Catalão – GO.

Produção bibliográfica

3. Produção bibliográfica

3.1. Resumo apresentados em congressos

CRUZ, G.; MONTEIRO, P. A. S.; BRAZ C. E. M. B.; SELEGHIN Jr, P.; POLIKARPOV, I.; CRNKOVIC, P. M. Thermal and Morphological Evaluation of Chemically Pretreated Sugarcane Bagasse. In: International Conference on Energy, Biomass and Waste Engineering. Publicado em: World Academy of Science, Engineering and Technology, 78, 2013.

BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. C. G. M. Correlação entre o comportamento térmico e o índice de cristalinidade e o comportamento térmico de diferentes biomassas. In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos – SP, 2013.

BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. C. G. M. Caracterização térmica e espectroscópica de materiais lignocelulósicos. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis – SC, 2013.

BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. C. G. M. Caracterização de biomassas para uso energético. In: 17º Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte – MG, 2013.

CRUZ, G.; MONTEIRO, P. A. S.; BRAZ C. E. M. B.; SELEGHIN Jr, P.; POLIKARPOV, I.; CRNKOVIC, P. M. Investigation of porosity, wettability and morphology of the chemically pretreated sugarcane bagasse. In: 22º International Congress of Mechanical Engineering, Ribeirão Preto – SP, 2013.

CRUZ, G.; BRAZ C. E. M. B.; FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; CRNKOVIC, P. M. Physicochemical properties of brazilian biomasses: potential applications as renewable energy source. In: 22º International Congress of Mechanical Engineering, Ribeirão Preto – SP, 2013.

TORQUATO, L. D. M.; BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. C. G. M.; CRESPI, M. S. Caracterização de resíduos sólidos de diferentes origens para seu co-processamento à geração de bioenergia. In: III Simpósio sobre Resíduos Sólidos, São Carlos – SP, 2013.

BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. M. Physical-chemical characterization of various biomasses for application to the pyrolysis process. In: International Congress on Biomass, Florença – Itália, 2014.

3.2. Artigo Submetido

CRUZ, G.; MONTEIRO, P. A. S.; BRAZ, C. E. M.; SELEGHIM, P.; CRNKOVIC, P. M. Investigation of Physical-Chemical Properties of Chemically Pretreated Sugarcane Bagasse. Revista: Biomass and Bioenergy.

3.3. Artigo Publicado

BRAZ, C. E. M.; CRNKOVIC, P. M. Physical – chemical Characterization of Biomass Samples for Application in Pyrolysis Process. Revista: Chemical Engineering Transactions, v. 37, p. 523-528, 2014.

Participação em eventos científicos

4. Participação em eventos científicos

4° Seminário - Bioenergia: Desafios e Oportunidades de Negócios. CENBIO/IEE/USP – São Paulo - SP 2012.

Simpósio de Gaseificação de Biomassa. FAPESP 2012.

Workshop 2012 de Pós Graduação em Química e Biotecnologia – IQ – UNESP 2012.

VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, USP, São Carlos – SP, 2013.

Seminário: Energia e Biomassa. CRQ, São Paulo – SP 2013.

12° Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis – SC 2012.

III Simpósio Sobre Resíduos Sólidos, USP, São Carlos – 2013.

Dedico esse trabalho ao meu Pai
Carlos Luiz Braz, a quem tenho
amor incondicional e me ensinou o
verdadeiro valor da educação.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, por sempre estar ao meu lado e por ter colocado pessoas especiais em minha vida que sempre me apoiaram e torceram por mim.

*Ao meu pai Carlos Luiz (*in memoriam*) por ter passado tantos ensinamentos e ter me ensinado o verdadeiro valor da educação.*

Agradeço infinitamente à minha mãe Maria Conceição (Sãozinha) e meu irmão Rodrigo que sempre me apoiaram minhas decisões e nunca mediram esforços para a realização desse sonho.

À toda minha família em especial minhas avós (Ziulca e Euridice), pelo apoio, torcida e orações.

À minha orientadora Paula Crnkovic pelos ensinamentos, confiança e, sobretudo, paciência.

Ao Dr. Clóvis Augusto e Dra. Marisa Crespi e a todos os integrantes do Laboratório de Análise térmica de materiais (Douglas, Leonardo, Suzy, Mariana, Ana Luiza, Patrícia, Danilo, Sonia, Lilian, Daniel e Weverton) por terem me aceitado no grupo, pelos grandes momentos de descontração e discussão, que certamente colaboraram muito na realização desse trabalho.

À Dra. Ivonete Ávila, os alunos Daniela e Glauber e a todos do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da USP São Carlos. Obrigado pelo enorme apoio!

Ao Dr. Hernane Barud do Instituto de Química de Araraquara pelas valiosas contribuições e pelas análises de Raios X.

Aos CEMPQ e seus funcionários pelas análises de Fluorescência de Raios X.

*Aos amigos de Araraquara Lucy, Fernando, Marcos Donizete, Alexander, Carine, Laís,
Willian, Karine, Charlene, João Angelo, Amanda e Amauri.*

Aos amigos de Ibiá-MG e Catalão-GO, que apesar da distância, sempre me apoiaram.

À todos os funcionários do Instituto de Química de Araraquara.

À Capes e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que torcem por mim.

*“Ainda que eu falasse a língua dos homens
e falasse a língua dos anjos...”*
“Camões”

Resumo

A busca por alternativas energéticas sustentáveis é interessante devido à preocupação mundial com as emissões geradas na queima de combustíveis fósseis que resultam em danos ambientais, o que torna a biomassa um recurso atrativo. Este trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química de seis amostras de biomassa brasileiras: bagaço de cana, cascas de amendoim, arroz e café, serragem de pinus e semente de tucumã, com a finalidade de avaliar o potencial energético desses materiais para aplicação em rotas térmicas de conversão para geração de energia. As amostras foram avaliadas por técnicas térmicas, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), a fim de evidenciar as etapas referentes à perda de umidade do material e a degradação da matéria orgânica. As análises porosimétricas, de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difratometria de raios X (DRX), demonstraram diferenças na composição da matriz lignocelulósica das biomassas, o que resultou em comportamentos térmicos diferentes avaliados pelo perfil das curvas TG/DTA e DSC. Por meio das análises de fluorescência de raios X foi possível identificar diversos metais que compõem os resíduos gerados ao fim do processo térmico. Foi determinado ainda o poder calorífico superior (PCS) experimental e teórico, cujos valores encontram-se entre 15 e 20 MJ kg⁻¹ que comparado aos valores teóricos apresentam uma pequena variação do erro absoluto, entre 1,49 e 2,30 MJ kg⁻¹, sendo a semente de tucumã a biomassa que apresentou maior valor de PCS, 20,77 MJ kg⁻¹. Os métodos matemáticos (Friedman e Model Free Kinetics) foram utilizados para estimar a energia de ativação das amostras estudadas em duas atmosferas, nitrogênio e ar, resultando em perfis de curva de E_{α} versus conversão semelhantes. A semente de tucumã apresentou menor valor de E_{α} no início da conversão em ambas atmosferas (inferior a 100 MJ mol⁻¹), o que indica uma maior facilidade no processo de conversão térmica (combustão e pirólise). O conjunto de informações obtidas neste trabalho fornece subsídio na previsão do comportamento de cada biomassa quando levada a um processo térmico de geração de energia.

Palavras chave: Biomassa. Caracterização físico-química. Processos térmicos. Cinética de Degradação.

Abstract

The search for sustainable energy alternatives is interesting due to the global concern about the emissions generated by the burning of fossil fuels, which result in environmental damage and make the biomass an attractive feature. This paper reports on the physicochemical characterization of six samples of Brazilian biomasses, namely bagasse, peanut shells, rice and coffee, sawdust and pine seed tucumã, for the assessment of their energy potential for applications to thermal conversion routes for power generation. The samples were evaluated by thermal techniques, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) and the stages related to the loss of the material moisture and degradation of organic matter were showed. The porosimetric analyses, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) revealed differences in the composition of the matrix lignocellulosic biomass, which resulted in different thermal behaviors assessed by the TG/DTA and DSC profile curves. The X-ray fluorescence analysis identified different metals in the waste produced after thermal processing. The experimental and theoretical higher heating value (HHV), which ranged between 15 and 20 MJ kg⁻¹ was also determined and compared to the theoretical values. It showed a small variation in the absolute error between 1.49 and 2.30 MJ kg⁻¹ and the seed of tucumã biomass showed higher HHV, 20.77 MJ kg⁻¹. The mathematical methods (Friedman and Model Free Kinetics) were used to estimate the activation energy of the samples analyzed at two atmospheres, i.e., nitrogen and air, and provided similar E_α versus conversion curve profiles. The tucuma seed showed the lowest E_α value at the beginning of the conversion in both atmospheres (lower than 100 MJ mol⁻¹), which indicates greater ease in the thermal conversion (combustion or pyrolysis) process. In this study enables the prediction of the behavior of each biomass subjected to a thermal process of energy generation.

Keywords: Biomass. Physico-chemical characterization. Thermal process. Degradation Kinetics.

Índice de Figuras

Figura 1: Participação do uso de energias renováveis na matriz energética nacional e mundial.	20
Figura 2: Evolução e Projeção da Oferta Interna de Energia.	21
Figura 3: Ilustração de uma biomassa lignocelulósica.	22
Figura 4: Rotas de produção de energia a partir de biomassa.	24
Figura 5: Processo de combustão de biomassa.	29
Figura 6: Amostras de biomassa caracterizadas nesse trabalho.	34
Figura 7: Diagrama das razões H/C, O/C e PCS das biomassas e um carvão vegetal*.	48
Figura 8: Curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) das amostras de biomassa.	54
Figura 9: Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	56
Figura 10: Curvas térmicas diferencial (DTA).	57
Figura 11: Difratogramas de Raios X das amostras de biomassa <i>in natura</i>	59
Figura 12: Imagens de MEV das amostras de biomassas.	62
Figura 13: Isotermas de adsorção (---) e dessorção (-●-) de nitrogênio para as amostras de biomassa.	64
Figura 14: Distribuição de poros para as amostras de biomassa.	65
Figura 15: Espectros na região de absorção do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de biomassas.	67
Figura 16: Curvas TG/DTA da casca de amendoim em atmosfera de N ₂ (a) e ar (b).	69
Figura 17: Curvas TG e DTG (20 °C min ⁻¹) utilizadas para o estudo cinético em atmosfera de nitrogênio.	70
Figura 18: Curvas TG (a) curvas DTG (b) Conversão <i>versus</i> temperatura (c) e $(\ln\beta/T^2)$ <i>versus</i> 1/T (d) para o bagaço de cana-de-açúcar. Sendo β = razão de aquecimento, T = temperatura (K) e α = conversão	72
Figura 19: Energia de ativação (kJ mol ⁻¹) <i>versus</i> fator de conversão (α) em atmosfera de nitrogênio para: (a) casca de Amendoim, (b) casca de arroz, (c) casca de café, (d) serragem de pinus, (e) bagaço de cana e (f) semente de tucumã.	74
Figura 20: Teste preliminar da influência da quantidade de massa.	77
Figura 21: Teste preliminar da influência da razão de aquecimento.	79
Figura 22: Curvas TG e DTG (10 °C min ⁻¹) utilizadas para o estudo cinético em atmosfera oxidante de ar.	79
Figura 23: Curvas TG (a) curvas DTG (b) e conversão <i>versus</i> temperatura (c) para a casca de amendoim. Sendo β = razão de aquecimento, T = temperatura (°C) e α = conversão.	81
Figura 24: Gráfico da Energia de Ativação <i>versus</i> conversão em atmosfera de ar para: (a) casca de Amendoim, (b) casca de arroz, (c) casca de café, (d) serragem de pinus, (e) bagaço de cana e (f) semente de tucumã.	83

Índice de Tabelas

Tabela 1: Equações utilizadas para o cálculo de PCS teórico através da análise imediata.	37
Tabela 2: Análise elementar e fórmula química mínima das amostras de biomassas.	45
Tabela 3: Entalpia de ligações (kJ mol^{-1})	46
Tabela 4: Análise Imediata das amostras de biomassas.	49
Tabela 5: Valores do poder calorífico superior (MJ/Kg) experimental e teórico para as amostras de biomassa.	50
Tabela 6: Erros calculados para os valores estimados de PCS.....	51
Tabela 7: Intervalos de Temperatura e perdas de massas referentes à análise termogravimétrica.....	53
Tabela 8: Entalpia do processo de combustão entre 150 e 550 °C e PCI.	57
Tabela 9: Análise de elementos por energia dispersiva de fluorescência de raios X presentes nas biomassas.....	61
Tabela 10: Valores físicos médios referentes aos processos de adsorção e dessorção das amostras de biomassas.....	63
Tabela 11: Grupos funcionais e componentes presentes nas biomassas.	68
Tabela 12: Intervalo de temperatura utilizada no estudo cinético das biomassas.....	71
Tabela 13: Energia de ativação (kJ mol^{-1}) e desvios padrão em atmosfera de nitrogênio.	73
Tabela 14: Energia de ativação das conversões entre 0,10 e 0,90 obtidas pelos métodos Model Free kinetics e Friedman para atmosfera de N_2	73
Tabela 15: Intervalo de temperatura utilizada no estudo da energia de ativação em atmosfera de ar.	80
Tabela 16: Energia de ativação (kJ mol^{-1}) para atmosfera de ar.....	82
Tabela 17: Energia de ativação das conversões entre 0,10 e 0,90 obtidas pelos métodos Model Free kinetics e Friedman para atmosfera de ar.	82
Tabela 18: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 utilizando o <i>Model Free Kinetics</i>	113
Tabela 19: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 utilizando Modelo de Friedman.....	114
Tabela 20: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 utilizando o Model Free Kinetics.	115
Tabela 21: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 por Modelo de Friedman.	116

Anexos

Anexo 1: Curvas termogravimétricas (TG) referente as análises imediata das amostras de biomassas.

Anexo 2: Curva DTA do padrão de alumínio.

Anexo 3: Gráficos referentes ao estudo cinético em atmosfera inerte (N_2).

Anexo 4: Gráficos referentes ao estudo cinético em atmosfera reativa de ar.

Anexo 5: Tabelas da conversão (α) e a Energia de ativação (kJ mol^{-1}) para os estudo cinético em atmosferas de nitrogênio.

Anexo 6: Tabelas da conversão (α) e a Energia de ativação (kJ mol^{-1}) para os estudo cinético em atmosferas de ar.

Lista de Abreviações e Siglas

Å	Angstrom
Ads	Adsorção
BEN	Balanço Energético Nacional
CF	Carbono Fixo
CZ	Cinzas
CENBIO	Centro Nacional de Referência em Biomassa
Des	Dessorção
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
Ea	Energia de Ativação
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EIA	Agência Internacional de Energia
ER	Erro Relativo
ERA	Erro Relativo Absoluto
F	Método de Friedman
i	amostra específica
IC	Índice de Cristalinidade
IV	Espectroscopia Vibracional por Infravermelho
k	Constante de Velocidade
L	Calor latente da água
m	massa final
m ₀	massa inicial
MA	Estado do Maranhão
MEA	Média do Erro Absoluto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Model Free Kinetic
MV	Material Volátil
n	Número de amostras
PA	Estado do Pará
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PNE	Plano Nacional de Energia
R	Constante dos Gases
SP	Estado de São Paulo
T	Temperatura
t	tempo
TG	Termogravimetria
U	Umidade
α	Grau de Conversão
β	Razão de Aquecimento

Sumário

1. Introdução.....	19
1.1. Demanda Energética	19
1.2. Biomassa para uso Energético.....	21
1.3. Processos Térmicos.....	24
1.3.1. Pirólise.....	24
1.3.2. Gaseificação.....	26
1.3.3. Combustão	29
2. Objetivos.....	32
2.1. Objetivo Geral	32
2.2. Objetivos Específicos.....	32
3. Metodologia.....	34
3.1. Preparo das amostras.....	34
3.2. Análises	35
3.2.1. Análise elementar	35
3.2.2. Análise Imediata	35
3.3. Calorimetria	36
3.3.1. Poder calorífico superior (PCS)	36
3.3.2. Poder calorífico inferior (PCI).....	38
3.4. Análise Termogravimétrica / Termogravimétrica Derivada (TG / DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	38
3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
3.6. Difração de Raios X	39
3.7. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	40
3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.9. Porosimetria de Nitrogênio.....	40
3.10. Espectroscopia Vibracional por Infravermelho (IV).....	41
3.11. Estudo da Energia de Ativação	41
3.11.1. “Model free Kinetics”.....	42
3.11.2. Método Cinético de Friedman	44
4. Resultados e Discussão	45
4.3. Análise Elementar, Imediata e Calorimetria.....	45
4.4. Análises Térmicas: Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG / DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).	52
4.4.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG / DTG).....	52

4.4.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	55
4.5.	Difração de Raios X	58
4.6.	Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios X (EDX)	60
4.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.8.	Porosimetria de Nitrogênio	63
4.9.	Espectroscopia no Infravermelho	66
4.10.	Estudo de métodos cinéticos (Energia de ativação E_a)	68
4.10.1.	Estudo da Energia de ativação em atmosfera de nitrogênio	70
4.10.2.	Determinação da energia de ativação em atmosfera de ar	76
5.	Conclusões	85
6.	Trabalhos futuros	89
	Referências	90
7.	Anexos	97

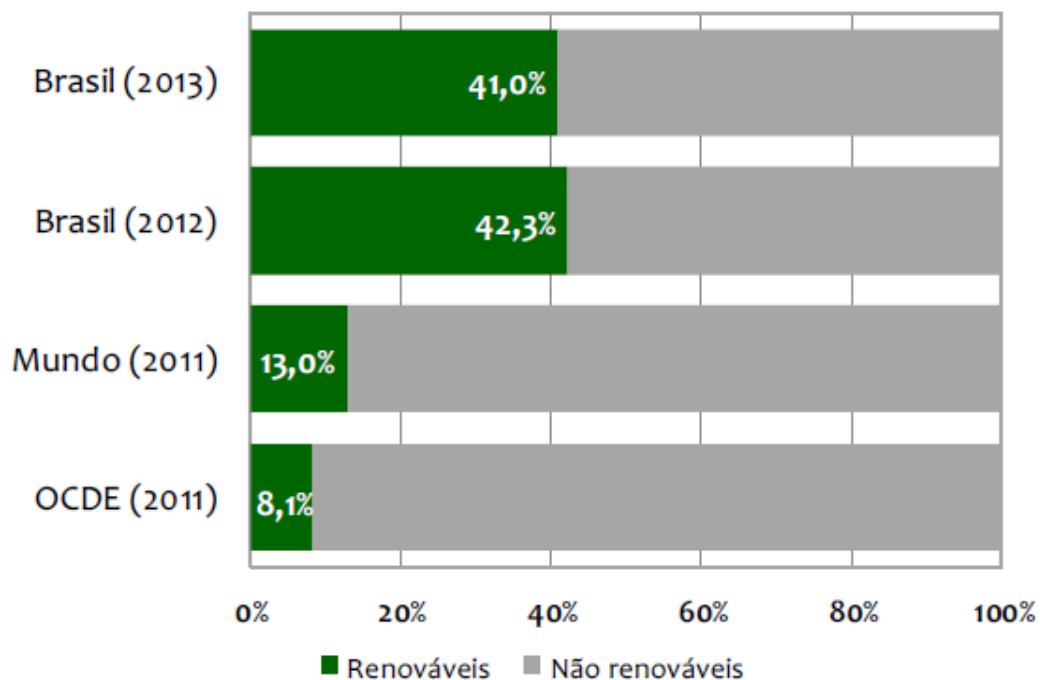
1. Introdução

1.1. Demanda Energética

A energia é fundamental nas condições de vida da humanidade. Atualmente, todo o sistema energético é altamente dependente de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás). O mundo utiliza apenas 13,2% de energia proveniente de fontes renováveis (Figura 1) e o uso dos combustíveis fósseis são as principais fontes de emissão de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera. O desafio atual é a busca de novas tecnologias e melhoramento daquelas existentes com a finalidade de produzir mais energia com menor impacto ambiental (VERGRAGT *et al.* 2011).

Um panorama da utilização de energia proveniente de fontes renováveis do mundo e do Brasil são apresentados na Figura 1. Os 34 países que compõe a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), por exemplo Estados Unidos e Canadá entre utiliza aproximadamente 8,0 % de renováveis em sua matriz energética total. O Brasil se destaca por utilizar aproximadamente 40% de sua energia produzida por fontes renováveis, dos quais, consistem em 16,1% de biomassa de cana; 12,5% de hidráulica e eletricidade; 8,3% de lenha / carvão vegetal e 4,2% de lixo e outras fontes renováveis (BEN, 2014). De acordo com a Figura 1 nota-se que do ano de 2012 para 2013 houve uma diminuição de 1,3% da participação de renováveis na matriz energética brasileira, e esse fato ocorreu devido a menor oferta de energia hidráulica no ano de 2013.

Figura 1: Participação do uso de energias renováveis na matriz energética nacional e mundial.



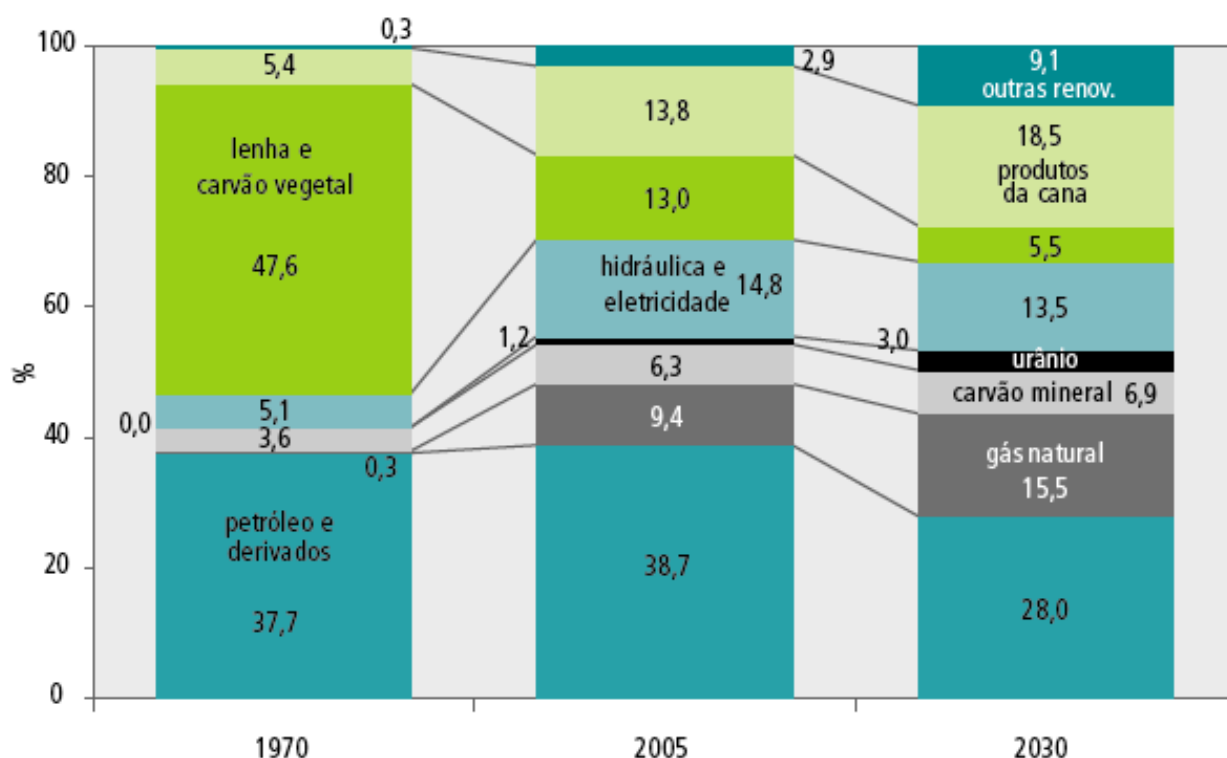
Fonte: Relatório BEN, 2014.

Segundo a Agência Internacional de Energia (EIA, 2011) entre 2008 e 2035 haverá um aumento de 53% do consumo de energia mundial e a diversificação da matriz energética de um país é uma alternativa para suprir essa demanda.

O Plano Nacional de Energia 2030 (MME, 2007) prevê algumas modificações na matriz energética brasileira como pode ser observado na Figura 2. Haverá uma redução de aproximadamente 10% da dependência de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, aumento do uso de energias renováveis.

Além do aspecto econômico, há também as preocupações ambientais quando se refere à produção e consumo de energia. Nesse contexto, há grande interesse na utilização de fontes renováveis. A biomassa, além de seu potencial como combustível, apresenta custo relativamente baixo quando comparada com outras fontes renováveis como, por exemplo, energia eólica.

Figura 2: Evolução e Projeção da Oferta Interna de Energia.

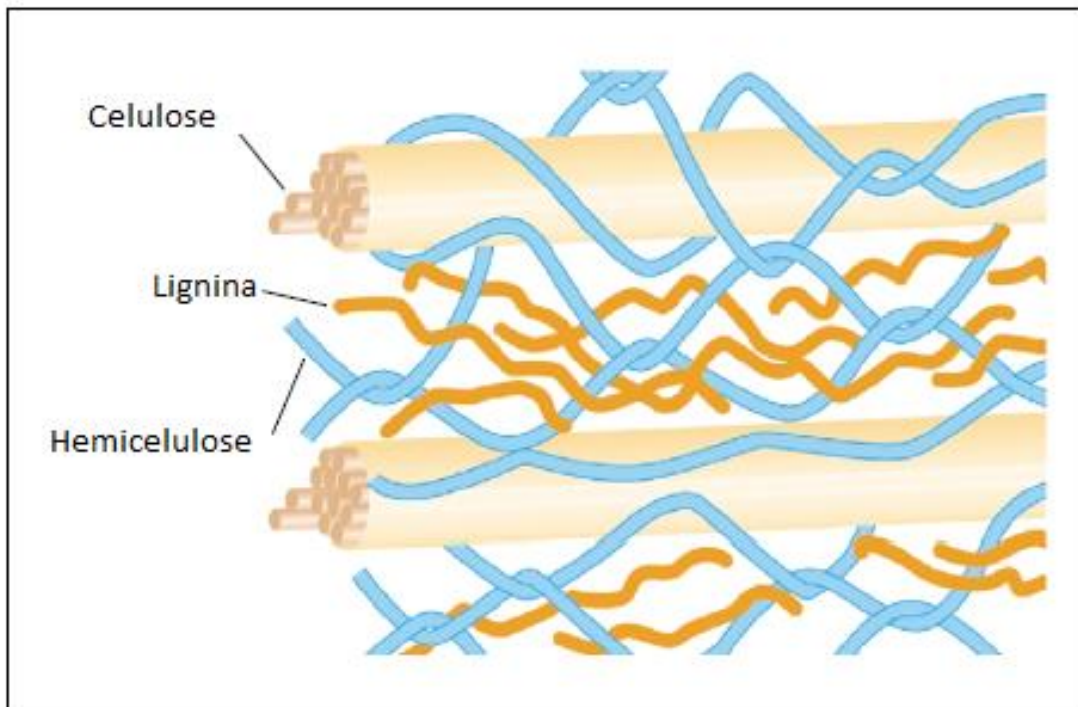


Fonte: Plano Nacional de Energia (2030), 2013.

1.2. Biomassa para uso Energético

Biomassa é o termo geral dado a todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal utilizada como combustível ou para a sua produção. A biomassa vegetal é formada através das reações de fotossíntese que produzem fibras vegetais, formando os polímeros naturais, incluindo hemicelulose, celulose e lignina. As fibras vegetais são construídas pela celulose mantida por uma matriz de lignina e hemicelulose (Figura 3) e tem a função de agir como uma barreira natural à degradação microbiana e ainda servir como uma proteção mecânica. Além desses componentes são encontrados em suas composições lipídeos, proteínas, açúcares simples, água, componentes inorgânicos e outros metabólitos secundários. (YU, 2012) (SILVA, 2009) (DERMIRBAS, 2005).

Figura 3: Ilustração de uma biomassa lignocelulósica.



Fonte: Boudet *et al.* (2003)

A Revolução Industrial no fim do século XVIII deu início ao uso das máquinas térmicas a vapor onde o carvão tornou-se uma fonte atrativa. A partir dessa época, o petróleo e o gás tornaram-se os combustíveis dominantes por serem fáceis de transportar e devido ao surgimento dos motores de combustão interna (ciclo diesel e Otto). Antes da Revolução Industrial, o uso de biomassa na geração de energia ainda era feito de forma primitiva e predatória o que causava desmatamento e degradação do solo, portanto, desaconselhável. A partir das últimas décadas do século XX, ocorreu o uso de biomassa denominada como moderna, (biomassa produzida com tecnologias adequadas, como florestas plantadas e cana-de-açúcar) que começou a representar contribuições crescentes na matriz energética (GOLDEMBERG, 2009).

A “biomassa moderna” é considerada uma fonte energética atrativa, inclusive pela possibilidade de substituir os combustíveis fósseis. Porém, para que essa substituição seja feita de forma eficiente, é importante o conhecimento das características dessas biomassas, principalmente quando a finalidade é o uso em

processos térmicos de conversão para geração de energia. (KAZAGIC e SMAJEVIC, 2007).

O Brasil, por apresentar extensas dimensões de áreas cultiváveis com solos e condições climáticas adequadas, figura-se, portanto, como um forte fornecedor de matérias-primas renováveis para a produção de energia. García *et.al.* (2012) apresentam algumas vantagens para o uso de biomassa como combustível atendendo os 3 pilares da sustentabilidade (ambiental, econômico e social). As vantagens são elas,

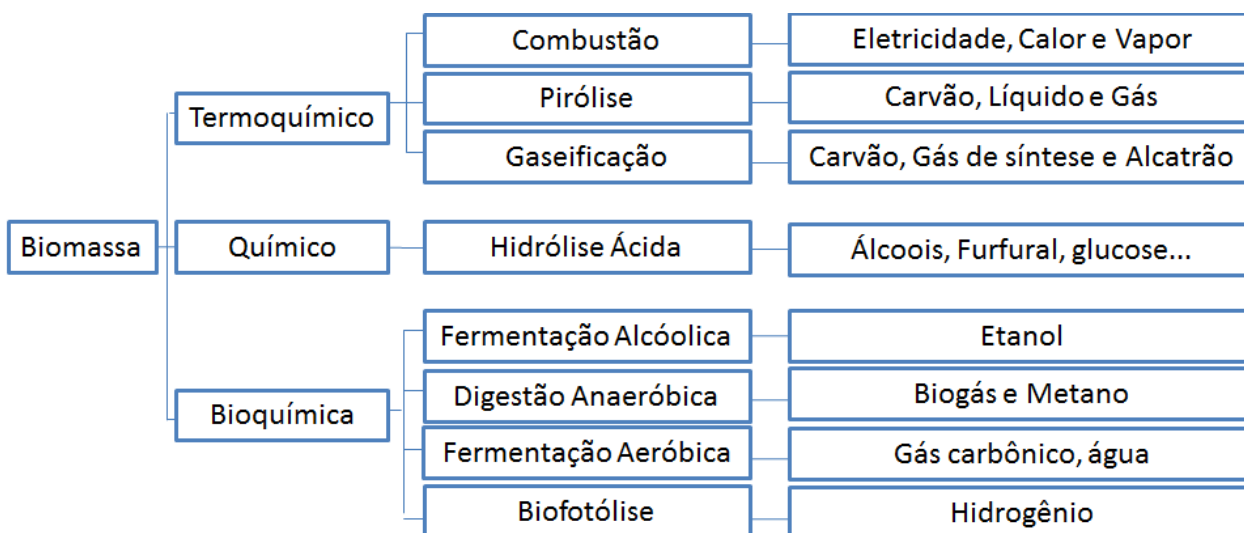
- Biomassa pode ser considerada neutra, em relação às emissões de CO₂, visto que seu crescimento se deve às reações de fotossíntese.
- Devido a origem fotossintética, apresentam baixos teores de enxofre e nitrogênio, gerando baixas emissões de SO_x e NO_x. Os baixos níveis de particulados, CO e C_xH_y, contribuem para evitar o impacto da fotoquímica na atmosfera.
- Biomassa e resíduos biológicos são uma fonte de combustível autônoma e podem evitar dependência de fontes estrangeiras de energia.
- Indústrias de transformação de madeira geram uma quantidade enorme de resíduos, tornando uma fonte de energia economicamente competitiva entre os combustíveis fósseis.
- Socialmente, o desenvolvimento de culturas de biomassa e energia estimula criação de emprego, evitando despovoamento de zonas rurais e apoiando a agricultura local. Dessa forma, o impacto na produção de alimentos pode ser minimizado.

Existem diferentes rotas de obtenção de energia a partir de biomassa do qual se destacam os processos termoquímicos, químicos e bioquímicos. A Figura 4 apresenta as rotas e os principais produtos gerados.

Apesar do enorme progresso feito em algumas destas áreas como os bio-processos químicos (por meio do uso de micro-organismos), os processos termoquímicos de conversão permanecem dominantes, porque a combustão e as tecnologias envolvidas na conversão de resíduos de madeira em energia combinam em uma operação altamente eficiente e sustentável, com o baixo impacto ambiental e uma enorme gama de aplicações de produtos obtidos a partir do processamento

térmico de biomassa, como por exemplo, a geração de bio-óleo, metanol, hidrocarbonetos, gás de síntese, entre outros (GARCÍA *et al.*, 2012) (SAIDUR *et al.*, 2011).

Figura 4: Rotas de produção de energia a partir de biomassa.



Fonte: Adaptado de MacKendry, 2002.

1.3. Processos Térmicos

Durante as últimas décadas, os processos termoquímicos são considerados os mais promissores para produzir energia ou produtos químicos valiosos a partir de diferentes resíduos. Entre os processos mais utilizados destacam-se a pirólise, gaseificação e combustão (MANARA e ZABANIOTOU, 2012).

1.3.1. Pirólise

Pirólise de biomassa é definida como a decomposição térmica do material orgânico na ausência de oxigênio. As reações envolvidas nesse processo são relativamente lentas e ocorrem em baixas temperaturas (500 – 800 °C) e a sua finalidade é converter uma biomassa lignocelulósica em um combustível com maior poder calorífico gerando assim, uma mistura rica em carbono (SAIDUR *et al.*, 2011).

Os principais produtos da pirólise de biomassas são os materiais voláteis de baixo peso molecular (gases), alcatrões (líquido) e carvão (sólido) e as suas formações são dependentes da temperatura, da razão de aquecimento, do tamanho da partícula e da presença ou ausência de um catalisador. Os produtos formados através desse processo podem ser utilizados como combustíveis devido ao seu elevado poder calorífico (OUNAS *et al.*, 2011).

Demirbas (2001) reporta que o processo pirolítico de biomassa é complexo e pode ser definido em cinco etapas:

1. Perda de alguns voláteis e umidade.
2. Decomposição da hemicelulose (emissão de CO e CO₂).
3. Reação exotérmica, que faz a temperatura subir para 250 – 350 °C (emissão CH₄, H₂ e C₂H₆).
4. A energia liberada promove a continuidade do processo.
5. Pode ocorrer decomposição completa da biomassa.

A transformação química da matéria nos numerosos produtos é dependente das taxas cinéticas no processo das reações de pirólise. Assim, modelos cinéticos precisos são necessários para melhor conhecer o processo de pirólise. Jeguirim e Trouvé (2009) estudaram a cinética da pirólise de *Arundo donax* empregando termogravimetria. A energia de ativação foi calculada em 110 kJ mol⁻¹ considerando a decomposição entre 180 e 370 °C, faixa de temperatura em que ocorre a decomposição da celulose e hemicelulose. Portanto, considerada como zona ativa de pirólise. Os autores observaram que a degradação térmica ocorreu em uma temperatura mais baixa quando comparada com madeira.

Wei *et al.* (2006) estudaram a pirólise rápida entre 500 e 800°C de quatro tipos de biomassa (palha de leguminosa, talo de tabaco, serragem de pinus e casca de damasco) utilizando um reator de escoamento descendente. Os resultados indicaram um maior rendimento na geração de H₂, CO e CH₄, ocorrendo em temperaturas mais elevadas que gerou uma diminuição da formação de CO₂ e no alcatrão gerado no processo.

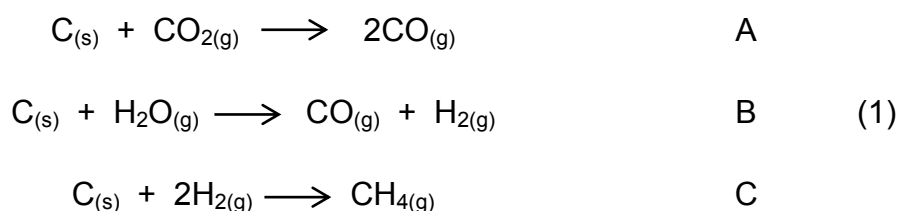
Tsamba *et al.* (2006) avaliaram as características da pirólise e a cinética de decomposição por termogravimetria de cascas de coco e de castanha de caju. Os resultados evidenciaram que os perfis da degradação térmica foram diferentes e,

através do estudo cinético obteve uma energia de ativação entre 130 e 174 kJ mol⁻¹ para a casca de caju e 180 – 216 kJ mol⁻¹ para a casca do coco. Essas diferenças obtidas podem ser atribuídas à natureza da amostra que apresentaram proporções diferentes de celulose, hemicelulose e lignina.

González *et al.* (2010) analisaram a pirólise de biomassas cubanas (bagaço de cana de açúcar, duas diferentes cascas de café, resíduo de tabaco e serragem de pinus) por termogravimetria e uma fornalha acoplada com um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de na região do infravermelho. De acordo com as análises realizadas, os principais produtos obtidos através das amostras de biomassa foram o dióxido de carbono, metano, ácido acético e fórmico, fenóis, cetonas, ésteres e compostos nitrogenados (acetamida, formamida, propionamida, pirrolidona e nicotina). A produção do carvão vegetal foi maior para o resíduo de tabaco, para a serragem de pinus e uma casca de café, enquanto que, para o bagaço de cana e a segunda casca de café, o rendimento do carvão vegetal foi menor resultando em um rendimento maior de produtos líquido orgânico.

1.3.2. Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como um regime no qual materiais orgânicos, incluindo tanto biomassa quanto combustíveis sólidos, são degradados por reações térmicas na presença de quantidades controladas de agente oxidante resultando em um gás energético. A matéria orgânica é totalmente ou parcialmente transformada em monóxido de carbono e hidrogênio (Equações 1a, 1b e 1c) e outras substâncias como o dióxido de carbono e, dependendo das condições, metano, hidrocarbonetos leves, nitrogênio e vapor de água em diferentes proporções.



A gaseificação é normalmente conduzida em temperaturas mais altas do que a pirólise. Nesse caso, pode-se inferir que, antes de atingir a gaseificação

propriamente dita, é necessário passar pelo estágio de pirólise. A gaseificação de biomassas é, portanto, um tratamento térmico, que resulta em uma elevada proporção de produtos gasosos além de pequenas quantidades de carvão, cinzas e a formação do alcatrão, que é o principal problema durante esse processo (BALAT, 2008).

Os principais gaseificadores comercializados atualmente ou em fase de desenvolvimento, podem ser diferenciados de acordo com o tipo de leito utilizado sendo de leito fixo ou fluidizado (circulante) ou borbulhante.

A grande maioria desses gaseificadores são do tipo leito fixo e são mais indicados para os gaseificadores de pequeno porte. Nesse grupo, destacam-se os gaseificadores de circulação de gases concorrente (“*downdraft*”) e contracorrente (“*updraft*”). Os gaseificadores contracorrente são amplamente utilizados na gaseificação de carvão mineral e em menor escala para a gaseificação de biomassa. Nesse tipo de gaseificador, o combustível é alimentado pelo topo e desce em contracorrente ao ar. A principal vantagem desse grupo é na simplicidade operacional e habilidade de gaseificar materiais com elevada quantidade de água. No caso de aplicação em motores de combustão interna, turbinas ou para a geração de gás de síntese, apresentam a desvantagem da necessidade de remoção do alcatrão gerado. Os gaseificadores concorrente os gases fluem para baixo, na mesma direção do combustível. Essa mudança faz toda diferença para combustíveis com elevado teor de material volátil, como as biomassas. Nesse tipo de gaseificador, o ar injetado pode queimar até 99,9% do alcatrão liberado pelo combustível (CENBIO, 2013).

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser de leito circulante ou borbulhante. A diferença entre eles é que o de leito circulante o material atravessa o leito numa velocidade maior, permitindo melhor mistura do ar com o combustível a ser gaseificado. Além de outras aplicabilidades, os gases produzidos no processo de gaseificação podem ser empregados, principalmente em motores a diesel e a gasolina, em turbinas a gás, como redutor direto em fornos siderúrgicos e ainda como matéria-prima para produzir gás de síntese para metanol e amônia, por exemplo (SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Zhao *et al.* (2009) gaseificaram casca de arroz em um reator de fluxo arrastado. Avaliaram o efeito da temperatura de gaseificação (700, 800, 900 e 1000 °C) e concluíram que temperaturas superiores a 900°C são ideais para obter um

maior rendimento de CO e H₂. Notaram que, em temperatura superior a 800 °C o processo conclui-se em um intervalo de tempo muito curto, 1,42 s. Os autores também desenvolveram um modelo cinético de primeira ordem a fim de descrever o processo de gaseificação.

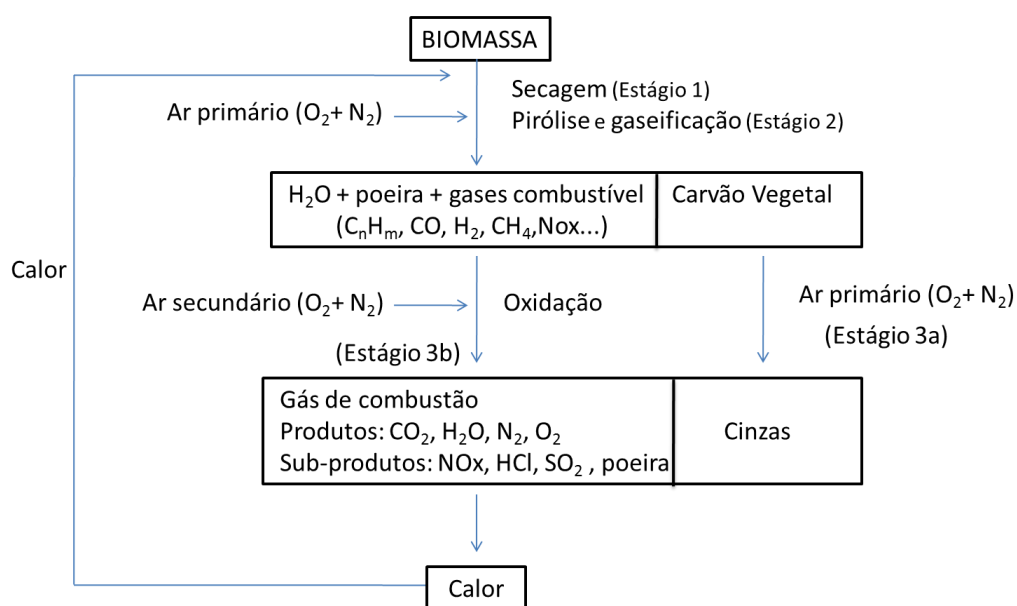
Hernández; Almansa; Bula (2010) realizaram testes em um gaseificador de fluxo de arraste a fim de avaliar o efeito do tamanho das partículas, tempo de residência e a qualidade do gás gerado a partir de três tipos de biomassa, resíduo de poda de videira e serragem e bagaço de uva e de um carvão. Os resultados obtidos mostraram que a redução na partícula do combustível conduz a melhoria no processo de gaseificação. Um maior tempo de residência dentro do reator traz benefícios significativos para o processo, melhorando a geração de CO e H₂, aumentando poder calorífico e a conversão do combustível. Todas as amostras de biomassa testadas apresentaram melhor comportamento quando comparadas ao carvão, uma vez que levou a maior produção de gás CO e H₂, conseqüentemente, havendo uma maior eficiência na gaseificação.

Joseph *et al.* (2012) gaseificaram resíduos celulósicos gerados em uma granja empregando um gaseificador de corrente ascendente e mantiveram a temperatura média em 320 °C. Entretanto, durante o processo reativo, os autores observaram que a temperatura no centro do reator alcançou valores de até aproximadamente 500 °C. O gás bruto foi recolhido na parte superior do reator e os alcatrões, óleos e umidade foram retirados no final do processo. O estudo do balanço energético mostrou que a quantidade de energia recuperada a partir do gás foi desfavorável e concluíram que esse fato ocorreu devido a problemas técnicos do gaseificador. Relatam que, para obter um gás com melhor poder calorífico, algumas modificações são necessárias, como por exemplo, melhorar a entrada de ar na unidade para reduzir e controlar os níveis de oxigênio e nitrogênio dentro do reator, aumentar a temperatura no processo, levando à combustão completa do carvão gerado. Porém, uma temperatura mais elevada pode reduzir o poder calorífico do carvão, mas aumenta o poder calorífico do gás. Através desse estudo foi possível perceber que muitos aspectos técnicos ainda devem ser melhorados e uma caracterização completa do material utilizado pode levar a melhorias no processo onde pode-se correlacionar o comportamento do processo com as propriedades físico-químicas do material.

1.3.3. Combustão

Os principais elementos dos combustíveis são carbono, hidrogênio e oxigênio que reagem durante o processo de combustão completa formando gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e liberação de calor, ou seja, uma reação exotérmica. No processo de uma combustão incompleta há formação de carbono não queimado (elementar) e origem de diferentes poluentes tais como: CO , hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fuligem e alcatrões. Uma efetiva diminuição destes poluentes pode ser alcançada em um processo de combustão otimizado, promovido por uma mistura adequada nas razões ar/combustível. Em biomassa há alguns outros componentes minoritários como S ou N que podem reagir com o oxigênio do ar formando SO_2 e NO_x (90% NO , 10% NO_2 e N_2O em pequenas quantidades). (VALLO e KOPPEJAN, 2002).

Figura 5: Processo de combustão de biomassa.



Fonte: Adaptado de García *et al.*, 2012.

A Figura 5 demonstra o processo de combustão de uma biomassa. Em um primeiro estágio é necessário uma fonte externa de energia para que haja a ignição no processo e a perda de umidade do material, sendo que esse evento ocorre em uma temperatura inferior a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em um segundo estágio, ocorre a pirólise e gaseificação da biomassa. Esse estágio acontece de forma rápida na câmara de combustão visto que, parte da umidade evaporada faz presente no processo de

decomposição e assim gera um gás rico em CO, H₂O e CO₂. Em um terceiro e último estágio, há de fato a combustão e oxidação do combustível que ocorre em temperaturas que variam de 250 e 800 °C e gera majoritariamente CO₂, H₂O e calor que podem ser usados para fins de aquecimento e retornar para ao processo (GARCÍA *et al.*; 2012).

Shen *et al.* (2009) estudaram a decomposição de quatro tipos de biomassas em analisador termogravimétrico e em forno tubular aplicando atmosfera oxidante. Os autores notaram que os perfis das curvas TG/DTG estão relacionados com as diferentes composições destas biomassas, principalmente em relação ao conteúdo de hemicelulose e lignina. Com o estudo cinético foram encontrados valores entre 104 e 125 kJ mol⁻¹ para a primeira etapa de decomposição e valores entre 89 e 220 kJ mol⁻¹ para a segunda etapa. Realizaram também testes em forno tubular e notaram que o grau de decomposição térmica das amostras é diferente, pois ocorre variação da condução de calor devido aos diferentes constituintes destas amostras.

Roy e Corscadden (2012) avaliaram as emissões da combustão de 15 briquetes de biomassas em um fogão à lenha doméstico. Notaram que as emissões de CO apresentam uma forte correlação entre o excesso de ar, sendo que, quanto maior o excesso, menor a emissão de CO. Os briquetes feitos a partir de gramínea apresentaram uma maior emissão de NO_x quando comparados com os briquetes de material lenhoso. Quanto às emissões de SO₂, constataram que foram semelhantes para ambos os briquetes. Os autores concluíam, que apesar das diferenças nos valores de poder calorífico, a eficiência global da combustão foi semelhante para todos os briquetes.

Aghamohammadi, Sulaiman e Aroua (2011) avaliaram as características da combustão de biomassas do Sudeste Asiático (bambu, tronco de palma, madeira de acácia, madeira de borracha e uma mistura de resíduo de madeira). Os espectros de massa obtidos da combustão revelaram diferenças nas intensidades de emissões, demonstrando que as amostras de madeira liberam mais produtos orgânicos como: aldeídos, ácidos, álcool, benzeno, etc. Os perfis termogravimétricos da combustão foram semelhantes para todas as amostras evidenciando a degradação da matriz lignocelulósica da biomassa. O tronco de palma foi a biomassa que apresentou um alto teor de umidade evidenciado pela análise termogravimétrica e o pelo espectro de massa.

Fernández *et al.* (2012) estudaram as principais características da combustão de pelete comercial de madeira, casca de amendoim, casca de arroz, palha, carvão vegetal e bagaço de vinho, cujo objetivo foi saber qual dessas seis amostras é mais adequada para conversão térmica em câmara de combustão. Analisaram a morfologia e a análise composicional que demonstraram notável diferença entre as amostras analisadas. Os peletes e a casca de amendoim apresentaram baixo teor de resíduos. A análise dos gases emitidos demonstrou que o pelete de madeira emite maior quantidade de NO_x , o carvão vegetal emite uma maior quantidade de SO_2 e a casca de amendoim necessita de um suprimento de ar baixo para completar sua combustão. Assim, concluíram que a biomassa que apresenta-se mais adequadas para seu uso como combustível em câmaras de combustão é a casca de amendoim.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Caracterização físico-química, determinação do poder calorífico superior e inferior e o estudo do comportamento térmico de seis amostras de biomassa brasileiras (serragem de pinus, semente de tucumã, bagaço de cana, cascas de amendoim, arroz e café) visando à aplicação em processos térmicos de conversão para geração de energia.

2.2. Objetivos Específicos

Caracterizações por meio das seguintes análises:

- Análise Elementar (CHNS-O);
- Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial;
- Calorimetria exploratória diferencial;
- Análise Imediata (umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas);
- Estrutura morfológica (MEV);
- Porosidade;
- Difração de raios-X;
- Fluorescência de raios-X;
- Espectroscopia Vibracional de Infravermelho.

Avaliação do poder calorífico:

- Avaliar o poder calorífico superior das amostras seguindo a norma ASTM E 7 e comparar os valores utilizando as análises elementar e imediata e pelo estudo dos erros absoluto e relativo.
- Determinar e comparar os valores de poder calorífico inferior experimental e por análise térmica diferencial.

Determinação da Energia de ativação:

- Determinação da Energia de ativação aplicando termogravimetria (TG) e os métodos matemáticos “*Model-free Kinetics*” e Friedman avaliando-se a decomposição térmica das amostras de biomassa em atmosfera de ar (combustão) e inerte (N₂) (pirólise).

3. Metodologia

3.1. Preparo das amostras

Neste trabalho foram estudadas seis amostras de biomassas, sendo elas: serragem de pinus, bagaço de cana-de-açúcar, cascas de café e amendoim provenientes da região Sudeste (SP), casca de arroz proveniente da região do Nordeste (MA), semente de tucumã proveniente da região Norte (PA). A Figura 6 apresentam as imagens das seis amostras após o preparo.

Figura 6. Amostras de biomassa caracterizadas nesse trabalho.

Casca de Amendoim	Casca de Arroz	Casca de Café
		
Bagaço de Cana	Serragem de Pinus	Semente de Tucumã
		

As amostras foram trituradas em um moinho de facas doméstico e peneiradas em peneiras laboratoriais da marca Tyler - Solotest a fim de obter partículas de diâmetro inferior a 90 µm utilizadas como material de partida para a caracterização.

3.2. Análises

3.2.1. Análise elementar

Análise elementar consiste na determinação das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Para essa análise foram utilizados aproximadamente $2,0 \pm 0,5$ mg de cada amostra de biomassas e utilizou-se um analisador da marca CE Instruments Analyzer, modelo EA 1110 – CHNS-O. As porcentagens de C, H, N e S foram obtidas diretamente do equipamento e a do oxigênio, determinada por diferença na base seca e livre de cinzas.

3.2.2. Análise Imediata

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade (U), material orgânico volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (CZ). Para essa análise foi utilizado um equipamento de termogravimetria (SDT 2960 – TA Instruments) com a seguinte programação:

1. **Umidade:** Atmosfera de CO₂ com fluxo de 130 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 110 °C e isoterma (30 min) a 110°C.
2. **Material Volátil:** Aumento da temperatura para 600 °C em uma razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹, sob atmosfera de CO₂ e isoterma de 30 min.
3. **Carbono Fixo e Cinzas:** Após isoterma, trocou-se a atmosfera por ar (100 mL min⁻¹) a fim de oxidar todo CF e gerar as cinzas.

3.3. Calorimetria

3.3.1. Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) das amostras de biomassa foi determinado experimentalmente em triplicata por uma bomba calorimétrica modelo IKA C 2000 de acordo com as normas ASTM E7 e NBR 8633.

Com os dados da análise elementar e do PCS experimental foi construído o diagrama de correlação entre as razões H/C, O/C e os valores de PCS. Estes resultados estão apresentados no item 4.1 desta dissertação.

A fim de comparação, foi calculado o PCS teórico por meio das análises elementar e imediata.

Para o cálculo do PCS através da análise elementar (Tabela 2) utilizou-se a Equação de Dolung (Equação 2).

$$PCS (MJ/kg) = 33,9 (C) + 141,8 (H - O/8) + 9,2 (S) \quad (2)$$

Nessa equação, são levadas em consideração as frações combustíveis das substâncias, ou seja, os teores de carbono, hidrogênio não combinado com o oxigênio e enxofre. Assim, os índices da Equação de Dulong referem-se à quantidade de calor liberado pela reação de combustão de cada elemento (WILSON *et al.*, 2011; HILSDORF *et. al.*, 2004).

Para o cálculo do PCS por análise imediata (umidade, material orgânico volátil, carbono fixo e cinzas) foram avaliadas cinco diferentes equações apresentadas na Tabela 1. O critério para a escolha destas equações foi feito com base na descrição da literatura em que os autores obtiveram melhores resultados justificados de estimativa de erro relativo de aproximadamente 10%;

Todas as equações foram desenvolvidas por correlações empíricas sendo que as Equações A e B são correlações não lineares enquanto que as Equações C, D e E são correlações lineares dos parâmetros.

Segundo os autores Nhuchhen e Salam (2012) e Parikh; Channiwala e Ghosal (2005), para a aplicação dessas equações é necessário que as amostras estejam na base seca, ou seja, livres de umidade. Sendo assim, foi realizada uma correção dos

valores obtidos excluindo-se o teor de umidade presente em cada amostra de biomassa.

A equação proposta por Demirbas (1997) (Equação D) deve ser aplicada na base seca e livre de cinzas (*daf – dry ash free*) e também foram feitas correções excluindo os teores destes parâmetros.

Tabela 1: Equações utilizadas para o cálculo de PCS teórico através da análise imediata.

Referência	Equação	Denominação das equações nesta dissertação
Nhuchhen e Salan (2012)	$PCS (MJ/kg) = 20,7999 - 0,3214 \left(\frac{MV}{CF}\right) + 0,0051 \left(\frac{MV}{CF}\right)^2 - 11,2277 \left(\frac{CZ}{MV}\right) + 4,4953 \left(\frac{CZ}{MV}\right)^2 - 0,7223 \left(\frac{CZ}{MV}\right)^3 + 0,0383 \left(\frac{CZ}{MV}\right)^4 + 0,0076 \left(\frac{CF}{CZ}\right)$	(A)
Nhuchhen e Salan (2012)	$PCS (MJ/kg) = 20,7623 - 0,4400 \left(\frac{MV}{CF}\right) + 0,0071 \left(\frac{MV}{CF}\right)^2 - 5,2902 \left(\frac{CZ}{MV}\right) + 4,4921 \left(\frac{CZ}{MV}\right)^2 + 0,0143 \left(\frac{CF}{CZ}\right)$	(B)
Nhuchhen e Salan (2012)	$PCS (MJ/kg) = 19,2880 - 0,2135 \left(\frac{MV}{CF}\right) + 0,0234 \left(\frac{CF}{CZ}\right) - 1,9584 \left(\frac{CZ}{MV}\right)$	(C)
Demirbas et al. (1997)	$PCS (MJ/kg) = 0,1905 (MV) + 0,2521 (CF)$	(D)
Parikh et al. (2005)	$PCS (MJ/kg) = 0,3536 (CF) + 0,1559 (MV) - 0,0078 (CZ)$	(E)

MV: material volátil; CF: carbono fixo e CZ: cinzas

Para se avaliar o uso dessas equações, realizou-se um tratamento estatístico calculando-se a média dos erros absolutos (Equação 3) e relativos (Equações 4 e 5) para as seis amostras utilizadas nesse trabalho. A Equação 4 é uma função modular do erro relativo e a Equação 5 é uma função não modular.

A finalidade desses cálculos é identificar qual ou quais as equações são mais adequadas para estimar o valor de PCS para as 06 amostras avaliadas neste estudo.

$$\text{Média do Erro Absoluto (MEA)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |PCS_{teórico} - PCS_{experimental}| \quad (3)$$

$$\text{Erro Relativo Absoluto (ERA)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{PCS_{teórico} - PCS_{experimental}}{PCS_{experimental}} \right| \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Erro Relativo (ER)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{PCS_{teórico} - PCS_{experimental}}{PCS_{experimental}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

Sendo: n o número de amostras e i a amostra específica.

3.3.2. Poder calorífico inferior (PCI)

O poder calorífico inferior (PCI) para cada amostra de biomassa foi determinado utilizando a Equação 6 do qual, leva-se em consideração o valor da massa de H₂O que foi determinada através do teor de hidrogênio (H) obtido pela análise elementar.

$$PCI = PCS - \text{massa } H_2O \times L \quad (6)$$

Sendo L o calor latente de vaporização da água a 18 °C e equivale a 2,453 MJ Kg⁻¹.

Também determinou-se o valor de PCI através dos dados de análise térmica diferencial (DTA) descrito no item 3.4.

3.4. Análise Termogravimétrica / Termogravimétrica Derivada (TG / DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG / DTG / DTA foram obtidas em um analisador simultâneo TG / DTA da TA Instruments (SDT – 2960). As condições experimentais foram:

atmosferas de ar ou nitrogênio (N₂) com fluxo de 100 mL min⁻¹, massa da amostra 10 ± 0,5 mg, cadinhos da amostra e referência de alumina e razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ (entre a temperatura ambiente até 1000 °C).

O cálculo do PCI por análise térmica diferencial (DTA) foi adaptado do trabalho de Viana (2013) e consiste primeiramente no cálculo de um fator de conversão *fAl* apresentado na Equação 7.

O fator de conversão *fAl* foi calculado por meio da razão da fusão (395,4 J⁻¹) e a entalpia do evento exotérmico do alumínio (0,4347 °C min mg⁻¹) obtido através da curva DTA (Anexo 2). Como descrito pela Equação 7, o valor obtido para *fAl* foi de 909,7 J mg g⁻¹ °C⁻¹ min⁻¹.

$$fAl = \frac{395,4 J^{-1}}{0,4347 ^\circ C \min mg^{-1}} = 909,7 J mg g^{-1} ^\circ C^{-1} \min^{-1} \quad (7)$$

Através da Equação 8 foi possível estimar o valor de PCI, do qual, multiplicou-se o *fAl* pelo valor da entalpia do processo da combustão (150 °C até 550 °C) obtendo-se o resultado em J g⁻¹ para cada amostra. E os resultados estão apresentados na Tabela 8.

$$PCI = 909,66 (J mg g^{-1} ^\circ C^{-1} \min^{-1}) \times entalpia (^\circ C \min mg^{-1}) \quad (8)$$

3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo DSC-2910 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 70 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 600°C, utilizando-se massa de amostra de 3,0 ± 0,5 mg e cadinho de alumínio selado.

3.6. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X para as amostras de biomassa *in natura* foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5 a 40°, velocidade de

varredura de 2°/min e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K α (1,5406 Å).

3.7. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises por EDX foram feitas em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX - 800 HS da Shimadzu, em atmosfera de ar, tensão do tubo de 15 keV (para elementos de baixa energia – Na a Sc) e 50 keV (para elementos de alta energia – Ti a U) e colimador de 10 mm. Essas análises foram feitas pelos técnicos do CEMPEQC (Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados – no Instituto de Química – Unesp – Araraquara) onde o equipamento está locado.

3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras de biomassas foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura Scanning Electronic Microscope Equipment, LEO 440 model, revestidos por pulverização com partículas de ouro. Para avaliação das amostras selecionaram-se ampliações de 1000 ou 2000 vezes, dependendo do material. Este equipamento está locado nas dependências do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) – USP.

3.9. Porosimetria de Nitrogênio

Os testes de porosidade foram realizados em triplicata, em um Porosímetro Micromeritics (ASAP - 2020), locado no laboratório de química do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Previamente, as amostras foram secas em estufa por cerca de 24 horas, sob uma temperatura de 90 ± 10 °C, exceto para a semente de tucumã que foi seca por 120 horas. Em tubos de análise adicionou-se uma massa de $1,0 \pm 0,5$ g de amostra e procedeu-se a condição de “*Degas*” e posteriormente análise.

1. Condição de *Degas*: a amostra foi aquecida sob uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 70°C , e submetida a uma taxa de evacuação de 10 mmHg s^{-1} até $10\text{ }\mu\text{mHg}$, mantendo-se sob estas condições durante 24 horas.
2. Condição de análise, o tubo foi imerso em nitrogênio líquido e mantido em condição isotérmica de -196°C durante todo o experimento. A análise da porosidade do material foi realizada sob vácuo a uma taxa de evacuação de 5 mmHg s^{-1} até $10\text{ }\mu\text{mHg}$, mantendo-se durante 6 min. Em seguida, uma programação P/P_0 para 42 pontos foi aplicado (27 pontos de adsorção e 15 pontos para a dessorção). P/P_0 é a razão entre a pressão aplicada (P) e a pressão de vapor saturado do gás nitrogênio adsorvido (P_0).

3.10. Espectroscopia Vibracional por Infravermelho (IV)

Para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Spectrum 200, da Perkin Elmer, que operou na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , por Transformada de Fourier, utilizando-se pastilhas de KBr. Este equipamento está locado no departamento de Química geral e Inorgânica do Instituto de Química – UNESP – Araraquara.

3.11. Estudo da Energia de Ativação

O estudo da energia de ativação foi realizado através da termogravimetria utilizando um analisador térmico simultâneo (TG/DTA) da TA Instruments, modelo SDT 2960 e cadinhos de amostra e referência de alumina e fluxo do gás de arraste de 100 mL min^{-1} .

Com a finalidade de avaliar as melhores condições experimentais para o estudo cinético em atmosfera reativa de ar (combustão), realizaram-se testes preliminares da influência da quantidade de massa de amostra (10, 7, 5 e 3 mg) e da razão de aquecimento ($5, 10, 15, 20$ e $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A serragem de pinus foi a amostra utilizada como referência. A partir dos melhores resultados prosseguiram o estudo cinético.

Para atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) as seguintes condições experimentais foram utilizadas, fluxo de arraste de 100 mL min^{-1} , 5 razões de

aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C min⁻¹) entre a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando massa de amostra de 10,0 ± 0,5.

3.11.1. “Model free Kinetics”

O Model free kinetics foi empregado neste trabalho para a determinação da energia de ativação em atmosferas de nitrogênio (N₂) e de ar (Vyazovkin e Dollimore, 1996; Vyazovkin, 1997; Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1997; Vyazovkin *et al.*, 2011).

Esse método é baseado na técnica isoconversional para o cálculo da energia de ativação em função do grau de conversão (α) da reação química. E esta teoria tem base na Equação 9.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (9)$$

Sendo: t o tempo, T a temperatura, f(α) o modelo da reação e k(T) o coeficiente de Arrhenius da reação, então tem-se a Equação 10:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

Sendo R a constante dos gases.

Tomando-se como base a equação 9 e dividindo pela razão de aquecimento $\beta = dT/dt$ obtém-se a Equação 11:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (11)$$

Sendo $d\alpha/dt$ a taxa de reação (s⁻¹), k a constante de velocidade (s⁻¹).

Substituindo a Equação 9 na Equação 11, têm-se a equação 12:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (12)$$

Integrando até a conversão, α (na temperatura T) (Equação 13),

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (13)$$

Desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá ser aproximada por:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dt \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (14)$$

A Equação 14 é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

Substituindo-se a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica, obtém-se:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \frac{RA}{E_{\alpha} g(\alpha)} - \frac{E_{\alpha}}{R_{\alpha}} \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (15)$$

Sendo,

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d(\alpha) = g(\alpha) \quad (16)$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear, pois a determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada.

3.11.2. Método Cinético de Friedman

Com a finalidade de comparar os métodos matemáticos desenvolvidos para o estudo da energia de ativação utilizou-se as mesmas condições experimentais, porém, aplicou-se a Equação 17 que foi desenvolvida no método isoconversional de Friedman (Friedman, 1964).

$$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right] = \ln [f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (17)$$

Sendo: β a razão de aquecimento; α o grau de conversão; A_α o fator pré-exponencial, R a constante dos gases, T_α a temperatura (K) e E_α a energia de ativação em relação ao grau de conversão.

O grau de conversão, para ambos os métodos, foi avaliado de acordo com a Equação 18.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (18)$$

Onde: m é a massa da amostra, m_0 a massa inicial e m_∞ é a massa final.

4. Resultados e Discussão

4.3. Análise Elementar, Imediata e Calorimetria

A Tabela 2 apresenta a análise elementar (C,H,N,S-O) e a fórmula química normalizada pelo conteúdo de carbono das amostras de biomassa estudadas. Para fins de comparação, acrescenta-se também na Tabela 2 a análise de e um carvão vegetal estudado por García *et al.* (2012).

Tabela 2: Análise elementar e fórmula química mínima das amostras de biomassas.

Biomassa	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Fórmula Química
Casca de Amendoim	41,52	7,43	2,11	0,60	27,96	CH _{2,13} N _{0,04} S _{0,005} O _{0,51}
Casca de Arroz	31,46	6,67	1,04	0,51	23,03	CH _{2,53} N _{0,03} S _{0,006} O _{0,55}
Casca de Café	43,13	5,93	1,55	0,67	32,78	CH _{1,64} N _{0,03} S _{0,006} O _{0,57}
Bagaço de Cana	45,05	5,57	0,25	-	37,91	CH _{1,47} N _{0,005} O _{0,63}
Serragem de Pinus	45,95	7,46	0,32	0,60	34,32	CH _{1,93} N _{0,006} S _{0,005} O _{0,56}
Semente de Tucumã	48,83	6,71	0,88	-	32,30	CH _{1,65} N _{0,015} O _{0,50}
Carvão Vegetal*	79,34	2,74	0,65	0,30	16,9	CH _{0,41} N _{0,007} S _{0,001} O _{0,16}

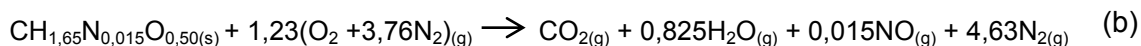
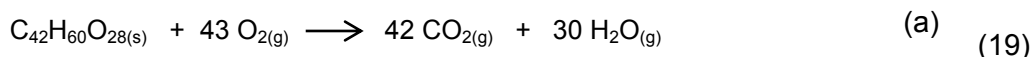
*Dados obtidos no trabalho de Garcia *et al.* 2012

A fórmula química do combustível apresentada na Tabela 2 possibilita a previsão do rendimento da reação e a estimativa das emissões gasosas desses materiais quando submetidos aos processamentos térmicos.

A partir da fórmula do combustível, pode-se conhecer a condição estequiométrica da reação. Em um processo de combustão com deficiência de oxigênio, ou seja, abaixo da condição estequiométrica, há formação de produtos indesejáveis como monóxido de carbono (CO) e carbono elementar (C). Já um grande excesso de ar pode arrefecer o sistema e reduzir a eficiência do processo. Assim, é necessário conhecer uma condição adequada de razão ar/combustível para obter rotas térmicas eficientes.

Os constituintes: carbono, hidrogênio e oxigênio são os componentes majoritários dos combustíveis sólidos. Eles reagem durante a combustão em uma reação exotérmica, gerando CO₂ e H₂O, como exemplificado pela Equação 19a

onde o combustível está representado por $C_{42}H_{60}O_{28}$ que é uma fórmula generalizada utilizada para biomassa lenhosa (Klasson; Heidenstom; Norlia, 1910). A reação 19b é a combustão da semente de tucumã utilizando a fórmula química.



Exemplos de Reações de Combustão.

A energia de um combustível é fornecida através do saldo positivo entre a energia necessária para romper ligações e a energia liberada na formação das novas ligações. Assim, o maior teor de O reduz o poder calorífico superior (PCS) de um combustível devido aos valores das entalpias das ligações, sendo que é necessária uma energia maior para quebrar as ligações formadas pelo átomo de oxigênio. Já as ligações C-C apresentam uma entalpia menor o que contribui para o melhor saldo energético, e essas ligações (C-C) são majoritárias em carvões o que aumenta seu valor de PCS quando comparado com biomassa *in natura*. Para fins de comparação os valores de entalpia de ligação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Entalpia de ligações (kJ mol^{-1})

Ligação	Entalpia kJ mol^{-1}
H-H	432
O=O	494
O-H	460
C-H	410
C-O	360
C=O	799
C=C	611
C-C	346

Fonte: Atkins e Jones (2012) p. 337

Os conteúdos de C e H correspondem à fração combustível e contribuem com o aumento do valor de poder calorífico superior (PCS) de um combustível, enquanto que o oxigênio combinado com o hidrogênio é a fração que não contribui com o aumento do poder calorífico superior, e, portanto, a fração O/8 é subtraída na Equação de Dulong.

O teor de hidrogênio influencia no poder calorífico inferior (PCI) devido à formação de água no processo de combustão. Como o PCI não leva em consideração a calor envolvido na condensação da água (produto da combustão), ele é utilizado no desenvolvimento de projetos dos processos térmicos de geração de energia. Entre as biomassas analisadas, a que apresentou uma maior quantidade de C foi a semente de tucumã e que também apresentou maior PCS como apresentado na Tabela 5. A casca de arroz contém uma menor quantidade de C, um maior teor de cinzas (Tabela 4) e, conseqüentemente um menor valor de PCS ($15,39 \text{ MJ kg}^{-1}$) (Tabela 5).

Comparando-se biomassa *in natura* com carvão vegetal analisado por Garcia (2012), nota-se uma grande diferença em relação aos teores de C e H (Tabela 2). Para os carvões, os teores de C são maiores enquanto que os teores de H são menores e isso reflete em maiores valores de PCS atribuídos aos carvões, por exemplo, esse carvão vegetal tem um valor de PCS sendo $29,71 \text{ MJ kg}^{-1}$, enquanto que as biomassas apresentam valores entre 15 e 20 MJ kg^{-1} .

Como apresentado na Tabela 2, as biomassas contêm S e N como componentes minoritários. Esses elementos podem reagir com o oxigênio do ar obtendo-se SO_2 e NO_x (90% NO , 10% NO_2 e N_2O em pequenas quantidades) que são gases responsáveis pela ocorrência de chuva ácida.

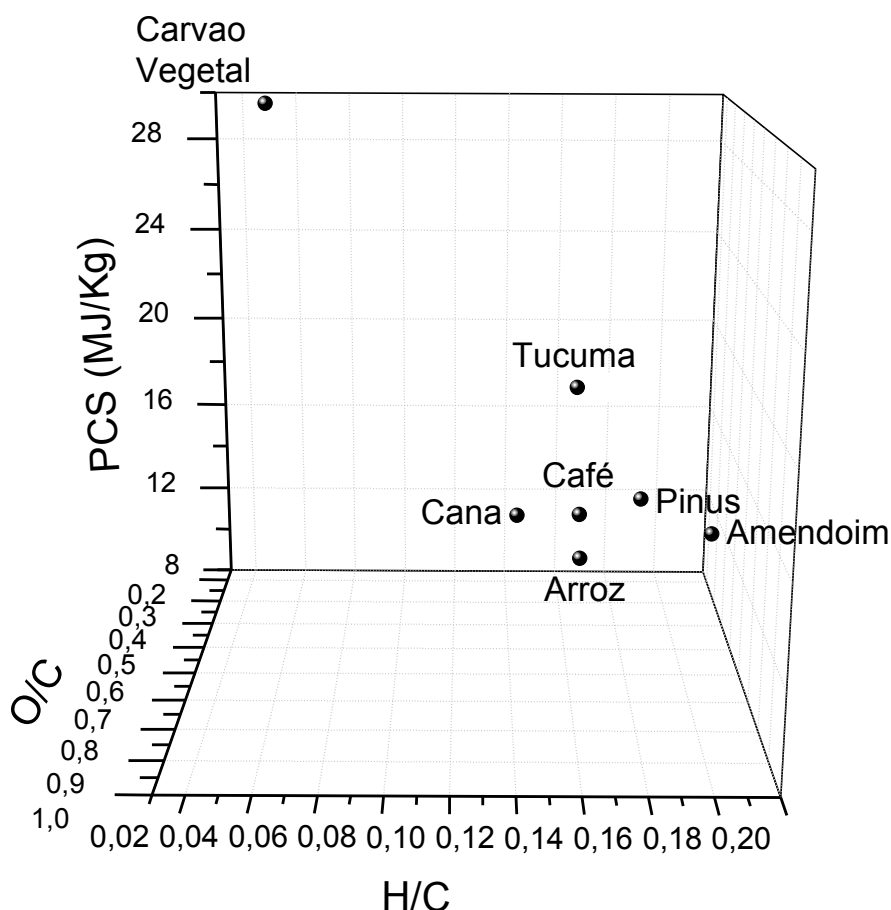
A importância do S na composição dos materiais, não está primariamente relacionada apenas com as emissões de SO_2 para a atmosfera, mas sim em relação aos processos de corrosão nas plantas industriais. A liberação de altas concentrações do gás SO_2 em contato com os óxidos de metais alcalinos (CaO e MgO) faz com que ocorra a sulfatação, ou seja, a retenção deste gás na forma de sulfato e esse processo leva a liberação do cloro (absorvido pela biomassa por meio da fertilização) causando corrosão do sistema pela formação de cloreto de ferro e cloreto de zinco formados na superfície dos trocadores de calor o que afeta a eficiência do processo (OBERNBERGER, 2006).

A partir das razões H/C, O/C e com os valores de PCS foi possível construir um diagrama (Figura 7) correlacionando esses valores.

O carvão vegetal tem um maior valor de PCS (29,71 MJ/kg) e menores relações H/C e O/C. Assim, os combustíveis que apresentam um decréscimo na razão H/C e O/C tem tendência de terem maiores valores de PCS e encontram-se no canto esquerdo superior do diagrama como pode ser visto na Figura 7.

Entre as amostras de biomassa avaliadas, a semente de tucumã apresentou um teor de C elevado, um baixo conteúdo de cinzas que resulta em um maior valor de PCS (20,77 MJ kg⁻¹). A casca de arroz está posicionada na parte inferior do diagrama, apresentando condições para menor valor de PCS.

Figura 7: Diagrama das razões H/C, O/C e PCS das biomassas e um carvão vegetal*.



*Dados obtidos na literatura, García *et al.* (2012)

A Tabela 4 apresenta a análise imediata (umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas) das amostras de biomassa estudadas e de um carvão vegetal analisado por García *et al.*, 2012.

Tabela 4: Análise Imediata das amostras de biomassas.

Biomassa	CF (%)	MV (%)	Umidade (%)	Cinzas (%)
Casca de Amendoim	21,45 ± 0,24	57,96 ± 0,49	7,46 ± 0,27	12,90 ± 0,58
Casca de Arroz	14,97 ± 0,07	47,67 ± 0,37	8,15 ± 0,12	29,13 ± 0,36
Casca de Café	22,63 ± 0,20	61,21 ± 0,34	9,32 ± 0,14	6,60 ± 0,42
Bagaço de Cana	12,93 ± 0,07	75,82 ± 0,66	7,53 ± 0,18	3,56 ± 0,48
Serragem de Pinus	18,29 ± 0,26	70,23 ± 0,32	7,32 ± 0,18	4,05 ± 0,58
Semente de Tucumã	19,41 ± 0,31	70,23 ± 0,32	7,18 ± 0,09	4,12 ± 0,60
Carvão Vegetal*	68,10	26 ± 10	5,29 ± 0,09	5,9 ± 0,10

CF = carbono fixo / MV = material orgânico volátil

*Dados obtidos na literatura, Garcia *et al.*, 2012

Em processos de conversão termoquímica, baixos valores de umidade nos combustíveis são favoráveis. Um elevado teor na umidade pode resultar em ignição pobre e dificuldade no processo de combustão. Normalmente, uma biomassa seca apresenta umidade inferior a 10% e, como demonstrado na Tabela 4, todas as amostras de biomassa estão dentro do esperado. Atualmente, biomassa com níveis de umidade próximos a 50% são efetivamente utilizadas em processos de combustão (GARCÍA *et al.*, 2012).

Ao comparar biomassa com carvão, uma diferença é notada principalmente entre os teores de carbono fixo e material volátil. Os carvões apresentam maiores teores de carbono fixo, que aumenta seu PCS, enquanto as biomassas apresentam maiores teores de materiais voláteis. Como reportado por Demirbas (1997) os maiores valores de voláteis presentes nas biomassas fazem com que elas apresentem uma alta reatividade, porém, os níveis mais baixos dos conteúdos de C e H quando comparado ao carvão fazem que com esses materiais apresentem menores valores de PCS (Tabela 5).

As amostras de biomassa analisadas apresentaram quantidades baixas de cinzas, com exceção a casca de arroz que gerou em torno de 29% de cinzas. De acordo com Markovska (2007) os altos teores de cinza para casca de arroz se devem à presença de altas concentrações de SiO₂.

Um excesso de cinzas pode ser considerado um problema, pois quando o enfoque é a utilização de biomassa em processos industriais (ex.: caldeiras), espécies tais como Si, K, Na, S, Cl, Ca, Mg, Fe, existentes nessas cinzas podem agravar o processo devido aos problemas de aglomeração, deposição, incrustações, escorificação, entre outros. Esses processos interferem na superfície dos trocadores de calor, nas paredes dos refratários e, conseqüentemente, estão relacionados na diminuição da eficiência do processo térmico (JENKINS *et al.*, 1998).

Na Tabela 5, são apresentados os resultados de PCS experimental e teóricos obtidos por meio das seis equações como descrito previamente no ítem 3.3.1 desta dissertação.

Avaliando-se a Tabela 5 e comparando todas as equações apresentadas, nota-se que os valores de PCS estimados são próximos ao valor experimental, do qual, obteve-se uma variação entre -3,88 e 2,87 MJ kg⁻¹.

Para o bagaço de cana, comparando-se os valores de PCS, a variação mínima foi de -1,01 MJ kg⁻¹ quando aplicou-se a Equação 2 e a variação máxima foi de 1,77 MJ kg⁻¹ quando aplicou-se a Equação A, indicando que os valores estimados estão bem próximos do experimental.

Tabela 5: Valores do poder calorífico superior (MJ/Kg) experimental e teórico para as amostras de biomassa.

Biomassa	Análise Calorimétrica (MJ kg ⁻¹)						
	Experimental (ASTM)	Equação 2 (Análise Elementar)	Equações que utilizam Análise Imediata				
			A	B	C	D	E
Semente de Tucumã	20,77 ± 0,07	20,34	19,10 ± 0,11	17,90 ± 0,01	18,52 ± 0,04	18,86 ± 0,02	18,97 ± 0,16
Bagaço de Cana	17,46 ± 0,10	16,45	18,60 ± 0,08	18,23 ± 0,03	18,03 ± 0,02	17,62 ± 0,13	17,64 ± 0,03
Serragem de Pinus	17,03 ± 0,07	20,13	19,04 ± 0,10	18,94 ± 0,06	18,46 ± 0,04	18,66 ± 0,03	18,76 ± 0,15
Casca de Café	16,79 ± 0,07	17,28	18,83 ± 0,08	19,11 ± 0,05	18,58 ± 0,02	19,72 ± 0,01	19,29 ± 0,11
Casca de Amendoim	16,52 ± 0,03	19,71	17,70 ± 0,09	18,49 ± 0,05	18,31 ± 0,02	19,82 ± 0,13	17,88 ± 0,06
Casca de Arroz	15,39 ± 0,01	16,09	14,46 ± 0,08	16,37 ± 0,05	17,42 ± 0,02	19,27 ± 1,08	13,47 ± 0,20

Para uma melhor avaliação das equações propostas, aplicou-se o tratamento estatístico através dos cálculos de erro (Equações 3, 4 e 5). Os dados estão apresentados na Tabela 6. Para comparação, apresentam-se também na Tabela 6, os valores de erro encontrados na literatura (Nhuchhen e Salam, 2012).

No trabalho de Nhuchhen e Salam (2012), os autores avaliaram 250 tipos de biomassa e várias equações lineares e não lineares. A equação não linear que apresentou melhor ajuste foi a equação designada nesse trabalho como A e a equação linear que apresentou um melhor ajuste foi a equação designada como C, ambas apresentadas no item 3.3.1 desta dissertação e essas equações (A e C) foram as que apresentaram menores valores de erros relativos e absolutos.

Os baixos valores de média do erro absoluto (MEA), da média do erro relativo (ER) e do erro relativo absoluto (ERP) indicam um menor erro no valor teórico quando comparado com o valor experimental.

Tabela 6: Erros calculados para os valores estimados de PCS.

	Eq.	Referência	Média	Erro		Diferença do erro (%)		
			do erro absoluto (MEA) (MJ kg ⁻¹)	relativo absoluto (ERA) (%)	Erro relativo (ER) (%)	Limite inferior	Limite superior	Intervalo
Literatura	A	Nhuchhen	1,98	11,99	10,09	-9	27	36
	C	Nhuchhe	1,88	11,47	9,30	-11	23	34
Obtidos	Dulong	Wilson	1,49	8,80	6,19	-2,07	19,31	21,38
	A	Nhuchhen	1,49	8,62	3,92	-8,04	12,15	20,19
	B	Nhuchhen	1,80	10,26	5,65	-13,82	13,82	27,64
	C	Nhuchhen	1,64	9,53	5,92	-10,83	10,83	21,66
	D	Demirbas	2,30	13,72	10,65	-9,19	25,21	34,4
	E	Parikh	1,58	9,24	2,19	-12,47	14,89	27,36

Avaliando os valores da média do erro absoluto (MEA), o ideal é que sejam bem próximos de zero. Quando tem-se MEA igual a zero significa que o valor teórico é exatamente igual ao valor experimental. De acordo com a Tabela 6 as equações apresentaram valores de MEA entre 1,49 e 2,30 MJ kg⁻¹, que podem ser

considerados baixos quando comparado com os dados da literatura. (Garcia, *et al.*, 2014; Nhuchhen e Salam, 2002; Parikh *et al.*, 2005)

Os valores de ERA é a média do erro relativo absoluto em módulo e ER é a media do erro relativo, ambos em porcentagem. Entre as equações avaliadas A, B, C, D, E, incluindo a de Dulong todas elas apresentaram erros relativos considerados baixos, como demonstrado na Tabela 6. Isso indica que todas as equações avaliadas nesse trabalho podem ser usadas para estimar o valor de PCS para as biomassas lignocelulósicas estudadas.

As análises elementar e imediata e o poder calorífico são propriedades importantes na caracterização de um material para ser classificado como combustível, visto que, tais características são imprescindíveis para projetar e controlar um processo térmico para geração de energia. Como apresentado no estudo estatístico, uma forma alternativa de obter o valor PCS de uma biomassa é através dos dados gerados pelas análises elementar ou imediata onde é possível estimar um valor aceitável de PCS.

4.4. Análises Térmicas: Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG / DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.4.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG / DTG)

A Figura 8 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) das amostras de biomassa obtidas em atmosfera de ar.

Os dados relacionados com as perdas de massas são apresentados na Tabela 7 e foram obtidos com o auxílio das curvas DTG.

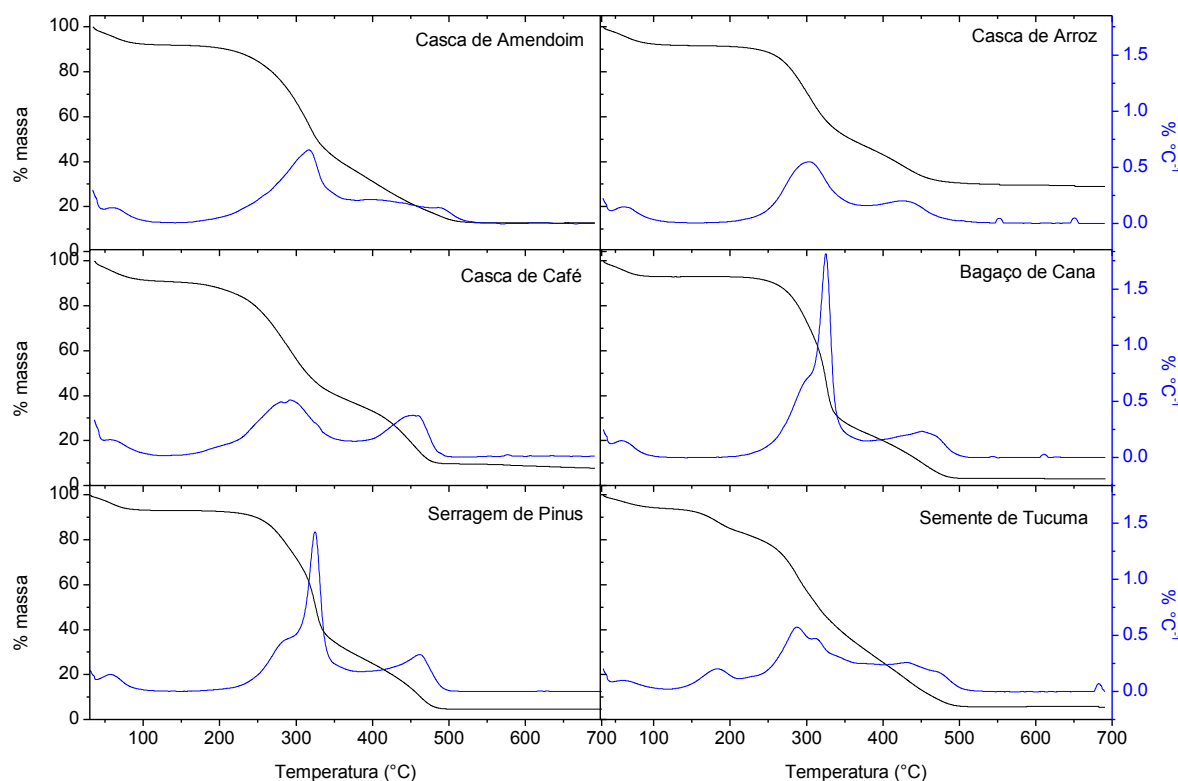
Tabela 7: Intervalos de Temperatura e perdas de massas referentes à análise termogravimétrica.

Biomassa	Umidade		Matéria Orgânica		Resíduo (675°C)
	ΔT (°C)	Perda de massa (%)	ΔT (°C)	Perda de massa (%)	Massa (%)
Casca de Amendoim	46,6 - 120,1	5,42	120,1 - 543,5	79,20	12,82
Casca de Arroz	43,3 - 151,1	6,57	151,1 - 538,3	61,66	29,14
Casca de Café	47,3 - 130,0	6,44	130,0 - 501,9	81,14	7,94
Bagaço de Cana	43,3 - 113,4	5,18	113,4 - 513,8	89,81	3,03
Serragem de Pinus	38,2 - 114,8	5,65	114,8 - 510,9	88,46	4,70
Semente de Tucumã	45,3 - 116,7	4,38	116,7 - 525,7	88,28	6,00

Todas as amostras de biomassa estudadas apresentam dois principais eventos de degradação.

Nas análises de TG das amostras, mostradas na Figura 8. O primeiro evento ocorre em temperatura inferior à 150 °C e está relacionado com a perda de umidade do material. O segundo evento está relacionado com a decomposição da matéria orgânica presente na biomassa e a degradação ocorre entre as temperaturas de 150 e 520 °C. Neste evento tem-se à degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina e como apresentado na Tabela 7 os valores de perda de massa variaram entre 60 e 90 %. Com auxílio das curvas DTG nota-se um pico em aproximadamente em 300 °C que está relacionado com a degradação térmica da hemicelulose e celulose. Em 450 °C nota-se um pico que está relacionado com a degradação térmica da lignina, porém, como descrito na literatura o evento de degradação da lignina inicia-se em aproximadamente 200 °C e finaliza em 600 °C. (MARTIN *et al.*, 2010). Assim, utilizando-se a técnica de análise termogravimétrica pode-se fazer uma estimativa dos teores de hemicelulose, celulose e lignina, portanto, uma determinação semi-quantitativa destes constituintes presentes nas biomassas.

Figura 8: Curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) das amostras de biomassa.



O resíduo gerado no fim do processo de combustão é a cinza, sendo que a sua composição depende da natureza do material e seu valor foi obtido através do final da curva TG (690 °C) e os teores de cinzas estão apresentados na Tabela 7.

As cinzas interferem no processo térmico diminuindo a sua eficiência, pois, um excesso de cinzas leva a uma diminuição no calor envolvido no processo e, além de diminuir o PCS do combustível gera problemas de deposição no reator. A casca de arroz é a biomassa que apresenta um maior teor de cinzas (29,14%) que é atribuído a grande quantidade de SiO_2 e essa biomassa necessita de cuidados quando utilizada em uma combustão para geração de energia. O bagaço de cana apresentou um menor teor de cinza, sendo 3,03% que reflete em suas propriedades como o valor de PCS, que é maior do que o da casca de arroz (VLAEV; MARKOVSKA; LYUBCHEV, 2003).

4.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 9 apresenta as curvas DSC e a Figura 10 apresenta as curvas DTA das amostras de biomassa estudadas. E com ambas as técnicas são possíveis conhecer os perfis dos processos entálpicos (exo e endotérmicos) em função do aumento da temperatura e esses estágios estão relacionados aos processos de degradação dos materiais que constituem essas amostras.

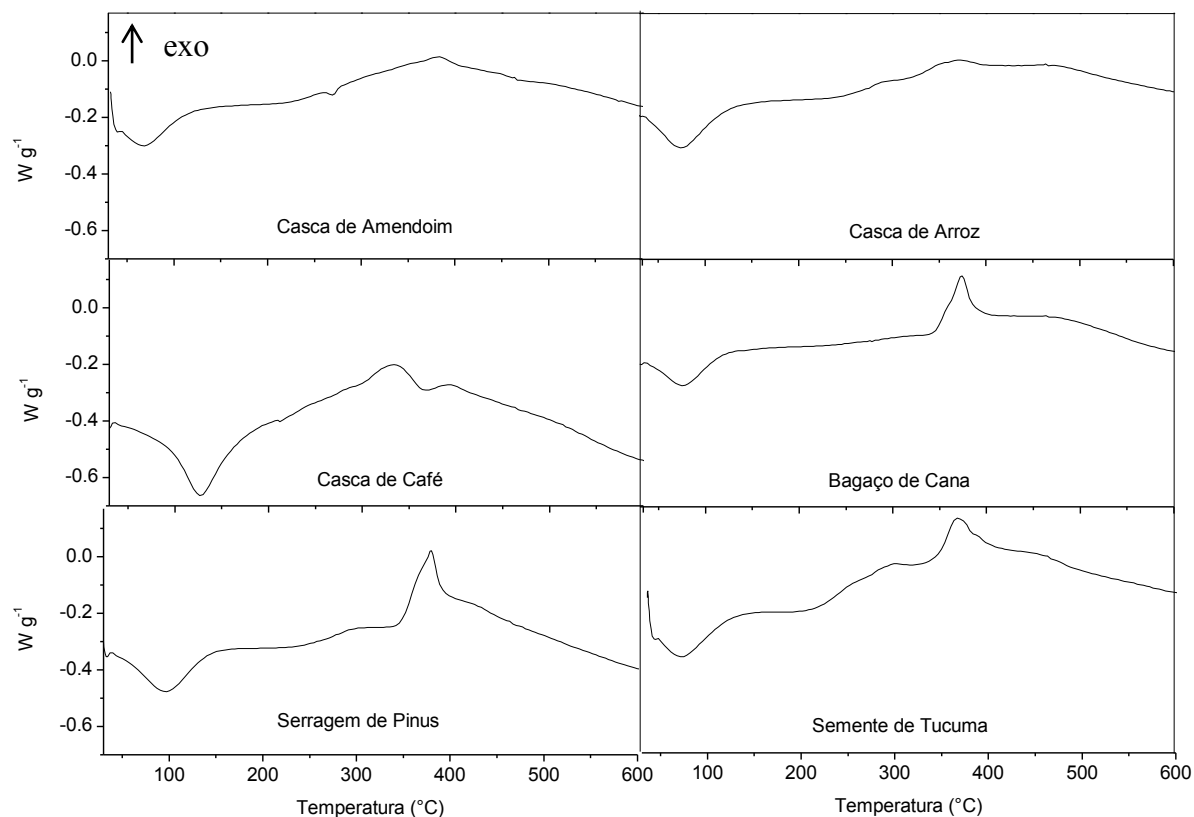
Por meio das curvas DSC (Figura 9), nota-se um evento endotérmico em temperatura inferior a 150 °C que se refere à desidratação do material. Para a casca de café, este evento apresenta um pico de maior intensidade quando comparado com as demais amostras e essa biomassa apresenta um maior teor de umidade determinado por meio das curvas TG. Os teores de umidade para todas as amostras estão apresentados na Tabela 7.

Analisando os perfis das curvas DTA (Figura 10) e os perfis das curvas DSC (Figura 9), nota-se que para todas as amostras de biomassa há uma região de eventos exotérmicos a partir de 150°C até 500 °C que refere-se à degradação da matéria orgânica presente no material.

No intervalo de temperatura de 200 e 350 °C é observado um evento exotérmico que tem maior contribuição da degradação da hemicelulose e celulose. Nota-se que esse evento é visualizado em todas as amostras de biomassa, exceto, para a semente de tucumã que pela curva DTA não apresenta picos definidos e sim uma região exotérmica que inicia-se em 200 °C e finaliza em 500 °C.

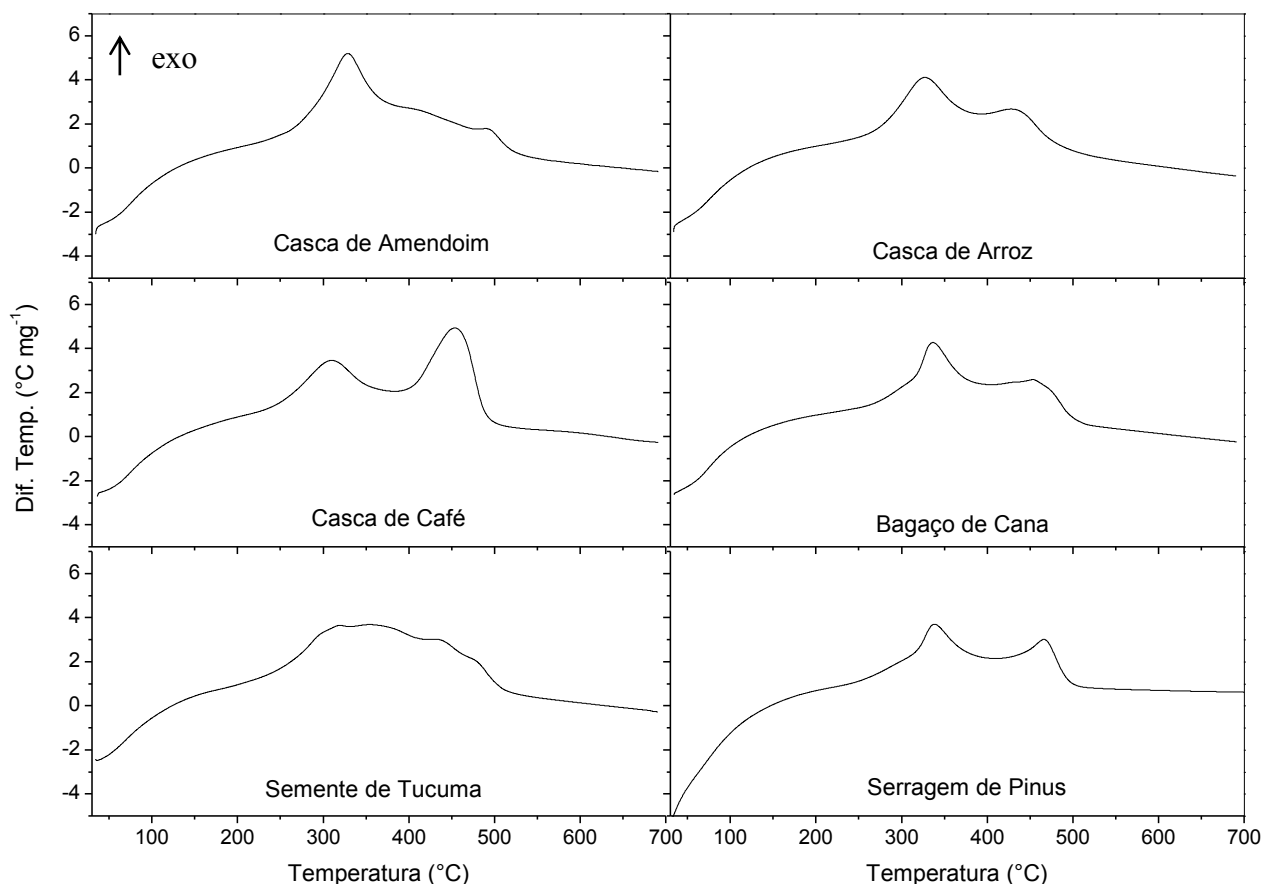
Entre 350 e 400 °C nas curvas DTA é observado um pico exotérmico para todas as amostras, sendo mais intenso para a serragem de pinus, a semente de tucumã e o bagaço de cana, esse evento tem maior contribuição da degradação da lignina presente no material (GUIMARÃES *et al.*, 2009) (FERNANDES *et al.*, 2013) (Escalera *et al.*, 2006) (Munir *et al.*; 2008).

Figura 9: Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)



A fim de fazer uma estimativa do poder calorífico inferior por meio das curvas DTA, utilizou-se de uma metodologia que emprega a entalpia de fusão do alumínio, pois, esse material é utilizado como referência na calibração dos equipamentos DTA e DSC, cuja entalpia de fusão é padronizada.

Figura 10: Curvas térmicas diferencial (DTA).



A Tabela 8 apresenta os valores de PCI experimental, o calculado através das curvas DTA e as entalpias de degradação entre 150 e 550 °C para cada amostra de biomassa.

O PCI de um combustível é uma medida mais efetiva da energia disponível por isso aplicado na prática. Isso porque, nas caldeiras, os gases de combustão não são resfriados e, dessa forma, a água presente na fase vapor não condensa. Sendo assim, o calor latente de vaporização da água (quantidade de calor que a água absorve no processo) não é recuperado.

Tabela 8: Entalpia do processo de combustão entre 150 e 550 °C e PCI.

Amostras	Entalpia (°C min mg ⁻¹)	PCI (MJ kg ⁻¹) Calculado	PCI (MJ kg ⁻¹) Experimental
Casca de Café	13,62	12,40	14,17
Semente de Tucumã	12,78	11,62	17,81
Casca de Amendoim	12,34	11,22	13,24
Serragem de Pinus	10,10	9,19	13,74
Casca de Arroz	9,63	8,76	12,44
Bagaço de Cana	9,36	8,52	15,00

Os valores entálpicos apresentados na Tabela 8 apresentam uma ordem decrescente de energia, que inicia-se na casca de café ($13,62 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$), seguido pela semente de tucumã ($12,78 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$), casca de amendoim ($12,34 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$), serragem de pinus ($10,10 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$), casca de arroz ($9,63 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$) até o bagaço de cana ($9,36 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$) e a partir desses valores de entalpia e do valor de fAI foi possível estimar o valor de PCI apresentado na Tabela 6. Comparando-se os valores experimentais com os valores estimados nota-se uma diferença entre $-6,48$ e $-1,77 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Nota-se que todos os valores calculados foram abaixo daqueles obtidos experimentalmente. Realizando o cálculo de PCI por DTA, há alguns erros sistemáticos, pois, utiliza-se a entalpia de um material inorgânico, exclui as cinzas geradas no processo e no uso da própria técnica há fatores que influenciam na análise como, por exemplo, a razão de aquecimento. Assim, esses valores são questionáveis e na falta de outro método é possível estimar o valor de PCI por esta técnica.

4.5. Difração de Raios X

Por meio de difratogramas de raios X é possível calcular o índice de cristalinidade (IC) de uma determinada amostra. O método proposto por Segal (1989) é um dos mais relatados na literatura. Esse método leva em consideração a análise de celulose pura, isto é, livre da estrutura lignocelulósica e ainda apresenta no difratograma duas regiões, sendo uma referente à celulose cristalina ($20\text{-}25^\circ$) e a outra referente a parte (18°) amorfa do material.

Na literatura, vários trabalhos calculam IC pelo método de Segal, como por exemplo, Nanda (2012) que calcularam o IC para três amostras *in natura* e os carvões vegetais gerados. Neto (2013) utilizaram o IC na caracterização de seis variedades de fibras de folha de abacaxi para utilização em compósitos. Rezende (2011) avaliaram o IC do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado para a retirada de lignina para aplicação na produção de álcool de segunda geração. Sasmal (2012) avaliaram o IC de três biomassas e correlacionaram com a digestão enzimática.

Como o objetivo deste trabalho é o uso de biomassa *in natura* em processo de conversão térmica para geração de energia e, considerando que o método de Segal foi desenvolvido para celulose pura, para as amostras avaliadas não foi viável

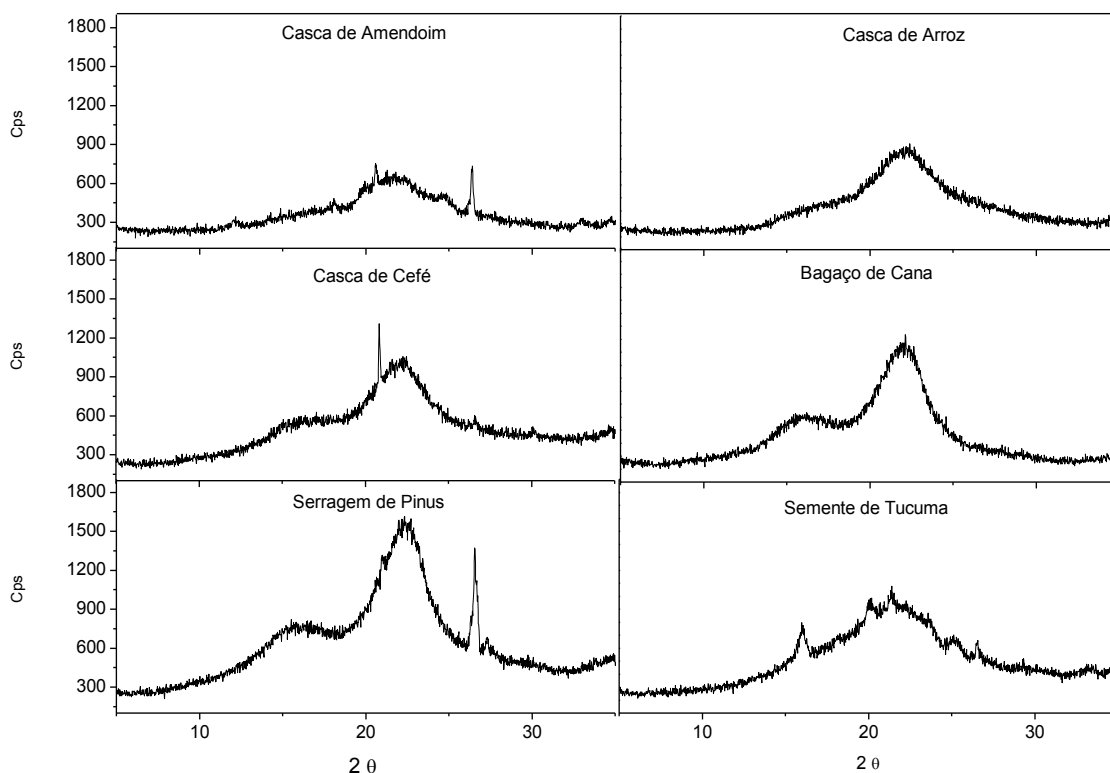
o cálculo de IC. Portanto, essa análise foi feita somente com o objetivo de comparar as diferenças nos arranjos estruturais de cada material.

Os difratogramas de Raios X das amostras de biomassa são apresentados na Figura 11, cujos perfis apresentam similaridade com aqueles descritos nos estudos da literatura. Entretanto, nesta dissertação, não são apresentados os cálculos de IC, pois a celulose presente nas amostras estão contidas na estrutura lignocelulósica do material e, para estes casos, entendemos que o método de Segal não é adequado.

Os picos observados na região de 2θ entre 18° e 30° não indicam cristalinidade do material, e sim referem-se às ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose e interações de Van der Waals entre as moléculas de glicose presentes tanto na celulose quanto na hemicelulose (BARNETTE *et al.*, 2012).

Os perfis dos difratogramas apresentados na Figura 11 são resultados das diferenças no arranjo físico-químico dos constituintes de cada biomassa, e portanto, podem refletir nas diferenças de comportamento desses materiais quando submetidos aos processos de conversão térmica.

Figura 11: Difratogramas de Raios X das amostras de biomassa *in natura*.



4.6. Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios X (EDX)

Os constituintes inorgânicos de uma biomassa *in natura*, quando levada para um processo térmico, podem ser liberados na forma de vapor para o ambiente e majoritariamente irão compor os resíduos (cinzas) gerados no processo (DAYTON *et al.*, 1999). Na Tabela 9, são apresentados os dados referentes às análises de EDX das amostras de biomassa *in natura*.

Os metais ocorrem naturalmente e também podem ser adicionados nos solos. Assim, as plantas são capazes de incorporá-los em suas estruturas. De acordo com Silva (2007), elementos como: Cu, Zn e Co desempenham um papel importante na nutrição de plantas. Neste trabalho foi possível quantificar, Cu para casca de café (0,95%), bagaço de cana (0,74%) e semente de tucumã (1,83%), Zn para a casca de arroz (0,06%) e para a semente de tucumã (1,41%) e Co não foi possível identificar, possivelmente sua concentração está abaixo do limite de quantificação do equipamento.

Alguns constituintes inorgânicos presentes nas cinzas de um processo térmico levam a problemas críticos de incrustação em reatores e fornalhas. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos em combinação com outros elementos (sílica, enxofre e cloro) são responsáveis por reações de corrosão e formação de escória nos fornos de combustão (fase líquida formada em altas temperaturas). Esses elementos influenciam no processo, reduzindo o rendimento, diminuindo a eficiência energética e aumentando os custos da planta para o seu funcionamento (McKendry, 2002). Os elementos Fe, Ca e K foram encontrados em maiores concentrações, entre 1,63 e 32,98% para o Fe; entre 7,13 e 64,74% para o K e entre 1,44 e 29,74% para o Ca. As altas concentrações de K indicam que estes materiais devem ser criteriosamente avaliados antes de serem submetidos aos processos térmicos e, dentre as biomassas, salienta-se a casca de café por apresentar índices altos (64,74%).

Os elementos Mn, Cr, Zn, Cu e Ti foram encontrados nas composições das amostras de biomassa em baixas concentrações, enquanto que Si foi determinado em alta concentração (entre 31,59 e 84,80 % dos metais), exceto, para a casca de café que não foi possível quantificar. Conseqüentemente esse elemento será majoritário em suas cinzas. A casca de arroz é um destaque quanto ao teor de cinzas e apresenta em sua composição de 84,80% de Si referente a porcentagem

de metais. Foletto *et al.* (2005) apresenta diferentes alternativas tecnológicas para aplicações e aproveitamento de cinzas de casca de arroz, podendo ser utilizada na produção de carvão de silício (SiC), como carga em polímeros, para a produção de cimento e uso em concreto, como adsorvente de metais, suporte de catalisadores metálicos e síntese de zeólitas.

Tabela 9: Análise de elementos por energia dispersiva de fluorescência de raios X presentes nas biomassas.

%	Casca de Amendoim	Casca de Arroz	Casca de Café	Bagaço de Cana	Serragem de Pinus	Semente de Tucumã
Si	31,59 ± 0,65	84,80 ± 0,77	-	64,25 ± 0,62	50,23 ± 0,46	73,14 ± 1,07
Fe	32,98 ± 0,84	1,63 ± 0,09	2,44 ± 0,10	15,26 ± 0,41	15,29 ± 0,16	-
K	14,58 ± 0,13	7,13 ± 0,23	64,74 ± 0,35	-	11,99 ± 0,13	16,56 ± 0,19
Ca	11,32 ± 0,47	1,44 ± 0,05	29,74 ± 0,43	14,80 ± 0,21	16,78 ± 0,12	5,28 ± 0,20
Mn	0,51 ± 0,04	0,68 ± 0,03	-	-	1,56 ± 0,01	-
Cr	-	0,29 ± 0,01	-	-	-	-
Zn	-	0,06 ± 0,01	-	-	-	1,41 ± 0,14
Cu	-	-	0,95 ± 0,07	0,74 ± 0,01	-	1,83 ± 0,16
Ti	-	-	-	2,71 ± 0,11	2,67 ± 0,07	-

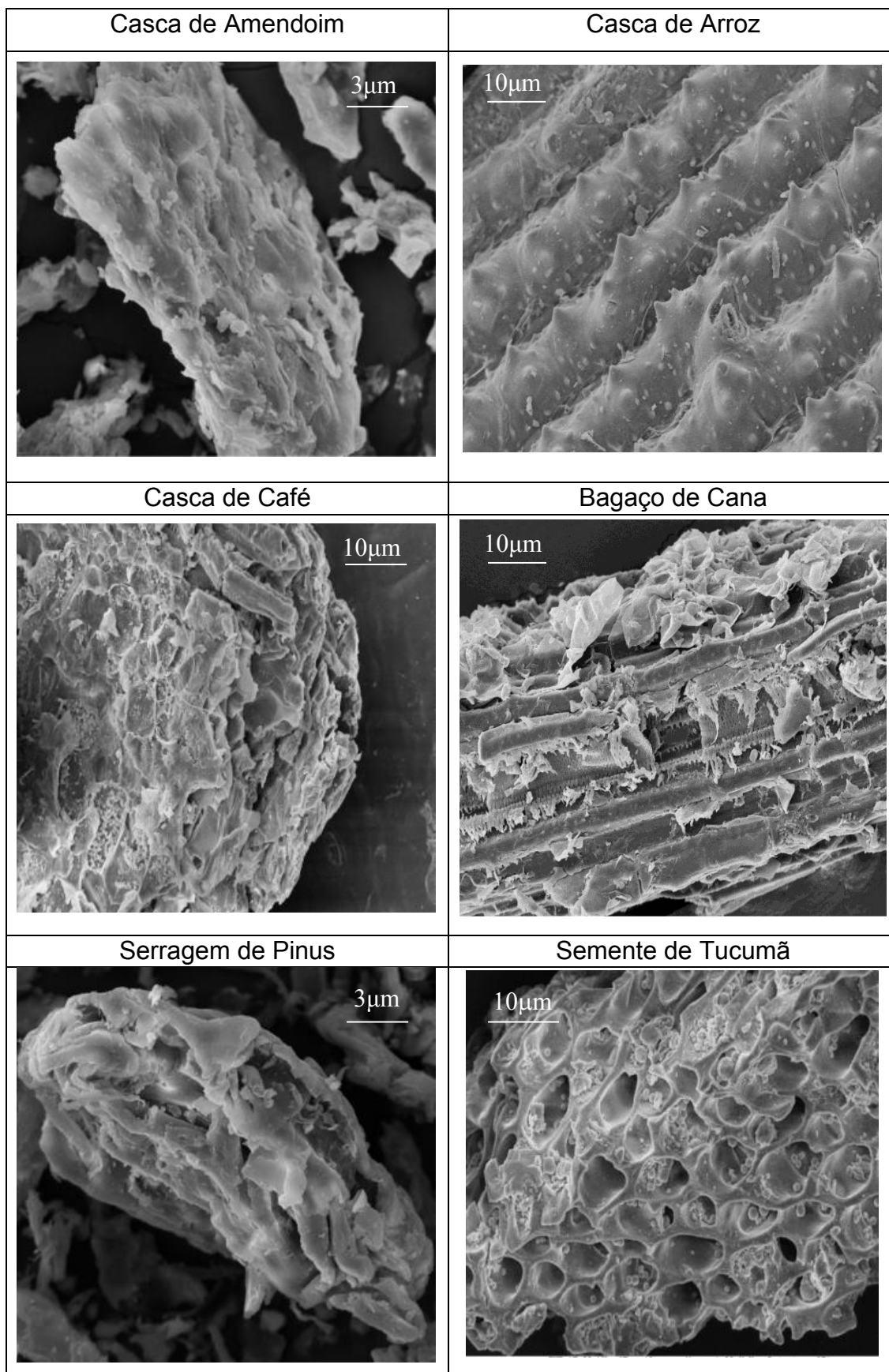
Uma tendência da indústria moderna é o aproveitamento integral de seus resíduos gerados e o conhecimento da fração inorgânica presente nas amostras de biomassa é imprescindível para propor uma finalidade para estes resíduos.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em complemento e com a finalidade de visualizar as diferenças entre as biomassas, foram feitas micrografias das amostras *in natura* e estão apresentadas na Figura 12.

As biomassas serragem de pinus, bagaço de cana, cascas de amendoim e café apresentam uma estrutura fibrosa típica de biomassa lignocelulósica.

Figura 12: Imagens de MEV das amostras de biomassas.



Imagens fornecidas por Glauber Cruz (integrante do grupo de pesquisa e atualmente aluno de doutorado).

A semente de tucumã apresentou estrutura com poros ao longo de toda sua estrutura axial e radial. A micrografia da casca de arroz (Figura 2d) apresentou uma estrutura denominada por Markovska e Lyubcheo (2007) sendo de cúpula. Os autores em estudo com essa biomassa afirmam que tal estrutura é devido ao seu elevado conteúdo de SiO₂ que tem função de proteger o grão e reter água no seu interior. Os autores notaram que, mesmo submetendo tal amostra ao tratamento térmico, essa estrutura de cúpula permanece nas cinzas geradas no processo.

Ressalta-se que as amostras apresentadas na Figura 12 passaram previamente pelo processo de moagem e peneiramento e, nas micrografias, nota-se que o processo de pré-tratamento proporciona rompimento das estruturas das biomassas.

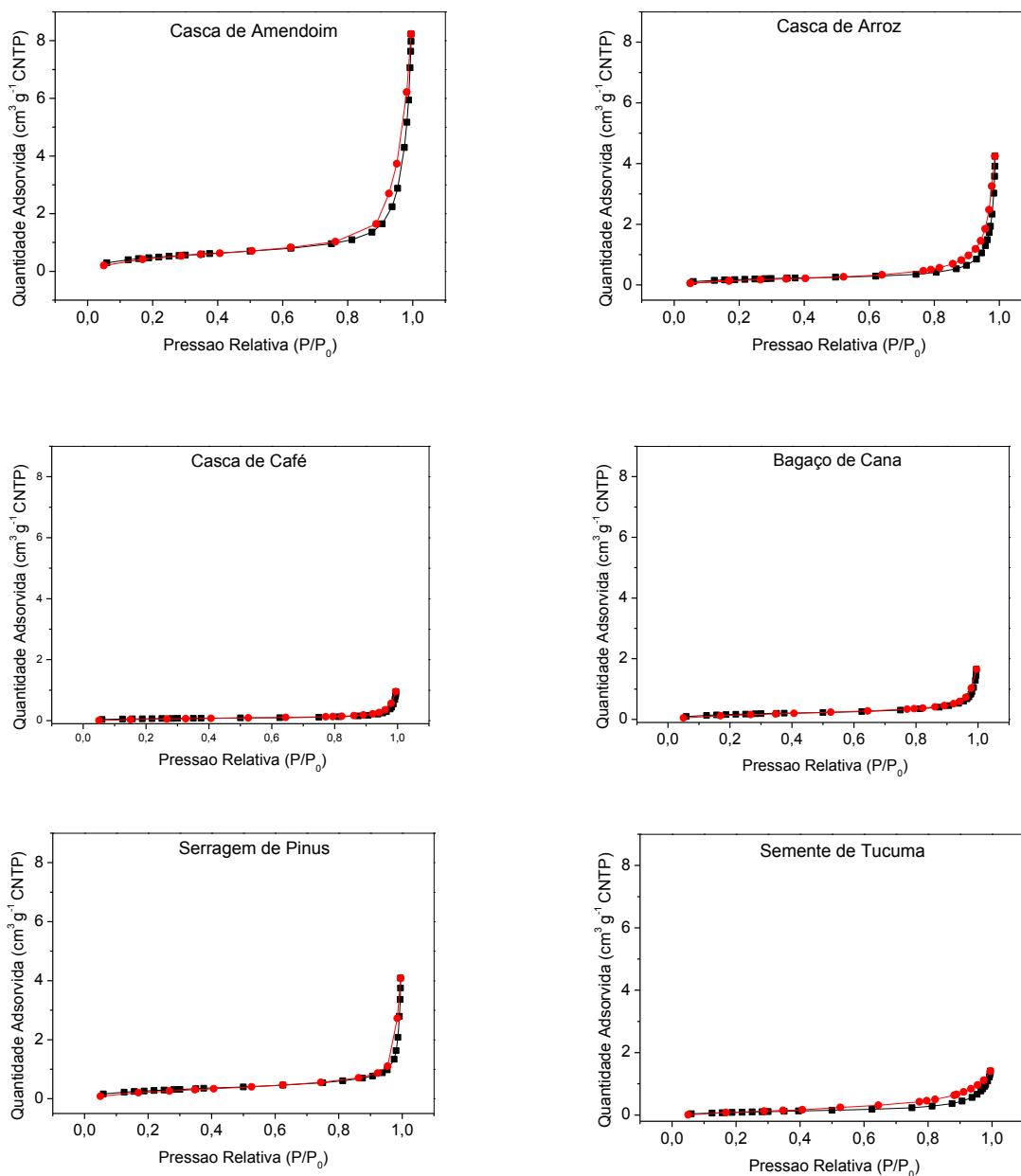
4.8. Porosimetria de Nitrogênio

Para os experimentos de porosidade das biomassas foram obtidos cinco parâmetros físicos: área superficial BET (S_P), volume de poros no processo de adsorção do nitrogênio ($V_{P,Ads}$), volume de poros no processo de dessorção do nitrogênio ($V_{P,Des}$), diâmetro de poros no processo de adsorção ($D_{P,ads}$) e diâmetro de poros no processo de dessorção ($D_{P,ds}$). E os dados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores físicos médios referentes aos processos de adsorção e dessorção das amostras de biomassas.

Biomassa	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V_{P,Ads}$ ($cm^3 g$) $\times 10^3$	$V_{P,Des}$ ($cm^3 g$) $\times 10^3$	$D_{P,Ads}$ (4V/A) Å	$D_{P,Des}$ (4V/A) Å
Casca de Amendoim	2,02 $\pm 0,07$	14,0 \pm 0,3	14,0 \pm 0,3	290,86 $\pm 17,58$	232,24 $\pm 11,28$
Casca de Arroz	0,690 $\pm 0,001$	6,1 \pm 0,6	6,1 \pm 0,6	387,92 $\pm 5,81$	228,93 $\pm 3,36$
Casca de Café	0,240 $\pm 0,001$	1,40 \pm 0,05	1,40 \pm 0,03	275,89 $\pm 39,33$	200,98 $\pm 12,61$
Bagaço de Cana	0,63 $\pm 0,09$	2,10 \pm 0,49	2,1 \pm 0,5	174,46 $\pm 40,22$	146,39 $\pm 27,07$
Serragem de Pinus	1,030 $\pm 0,002$	3,6 \pm 0,3	5,30 \pm 0,64	169,70 $\pm 14,39$	209,75 $\pm 19,16$
Semente de Tucumã	0,40 $\pm 0,03$	2,0 \pm 0,2	1,9 \pm 0,2	173,12 $\pm 22,04$	87,64 $\pm 20,60$

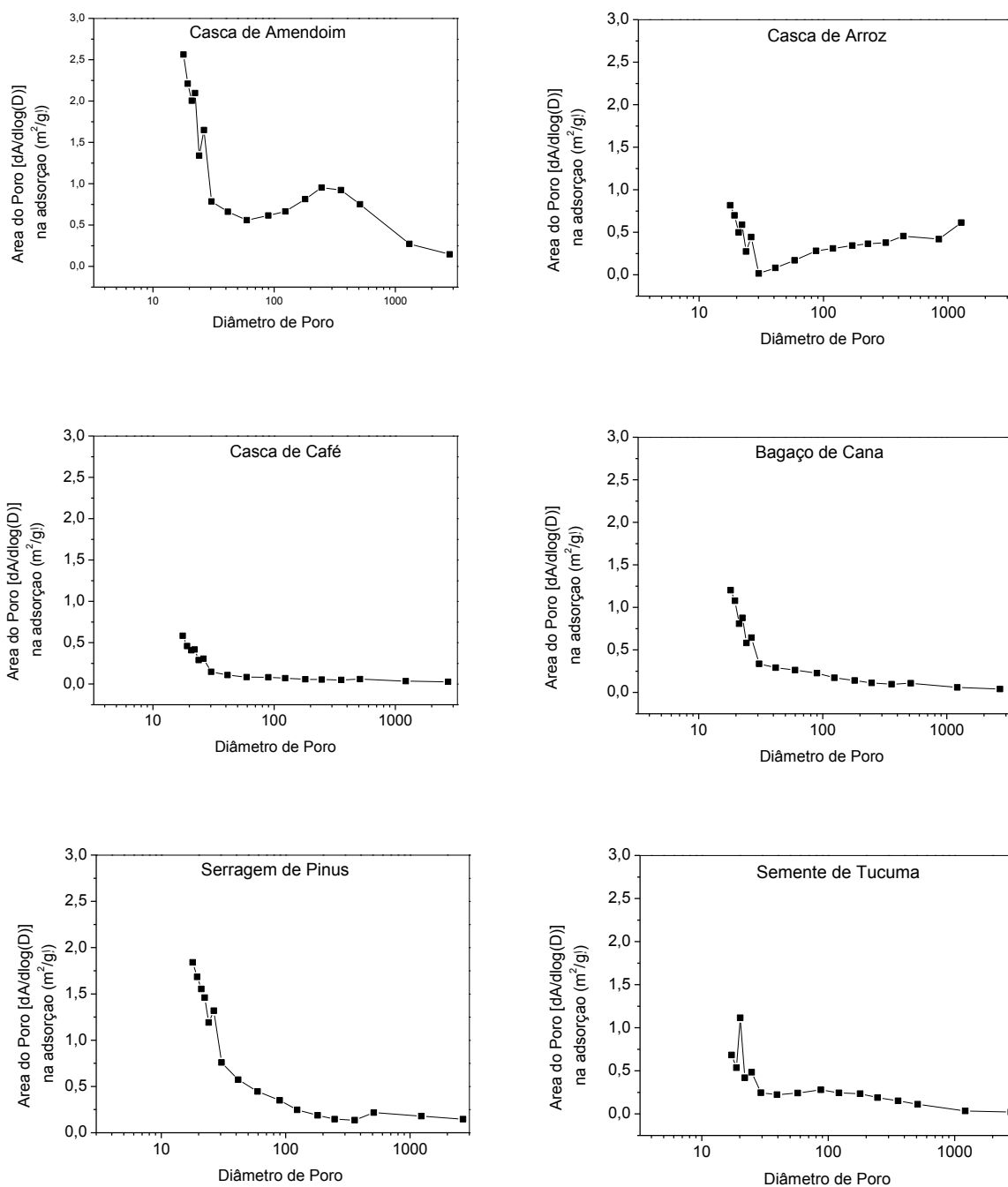
Figura 13: Isotermas de adsorção (---) e dessorção (-●-) de nitrogênio para as amostras de biomassa.



As principais características sobre a porosidade dos materiais são obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . Na Figura 13, são apresentadas as isotermas das amostras de biomassa estudadas. Um aumento na quantidade de N_2 no processo de adsorção obviamente reflete no aumento de sua porosidade. Comparando-se os formatos das isotermas, observa-se que são diferentes, principalmente no volume de gás adsorvido, conseqüentemente os valores de área BET variam para cada material.

Na Figura 14 é apresentada a distribuição do tamanho de poros para as biomassas em relação ao diâmetro dos poros que é referente às regiões de mesoporos (diâmetro interno entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetro interno maior que 50 nm).

Figura 14: Distribuição de poros para as amostras de biomassa.



*Diâmetro de Poro em Å

A isoterma da casca de amendoim quando comparada com as demais, foi a que utilizou um maior volume de N₂ no processo de adsorção, obtendo, um maior valor de área BET (2,02 m² g⁻¹). A sua distribuição dos poros é predominante na região referente à macroporos. Assim, como apresentado na Tabela 10, a casca de amendoim é a biomassa que apresentou um maior valor de área BET e maior volume de poros. Conseqüentemente, dentre as amostras estudadas, ela é a biomassa que apresenta uma maior porosidade.

As biomassas com área BET intermediárias foram a casca de arroz, bagaço de cana e semente de tucumã. Essas amostras apresentaram uma distribuição de poros localizados na região de mesoporos, exceto a casca de arroz que também apresenta macroporos.

A casca de café é a biomassa com menor área BET, 0,24 m² g⁻¹. Analisando a isoterma, nota-se que um pequeno volume de N₂ foi utilizado. No gráfico de distribuição de poros (Figura14), nota-se uma distribuição na região referente à mesoporos e os seu valor de volume de poros é o menor (1,4 ± 0,05 x 10³ cm³ g)

Assim, a tendência de biomassa porosa é quando a distribuição de seus poros se dá na região de macroporos. Por meio desta análise, foi possível confirmar diferenças na distribuição dos constituintes na matriz lignocelulósica.

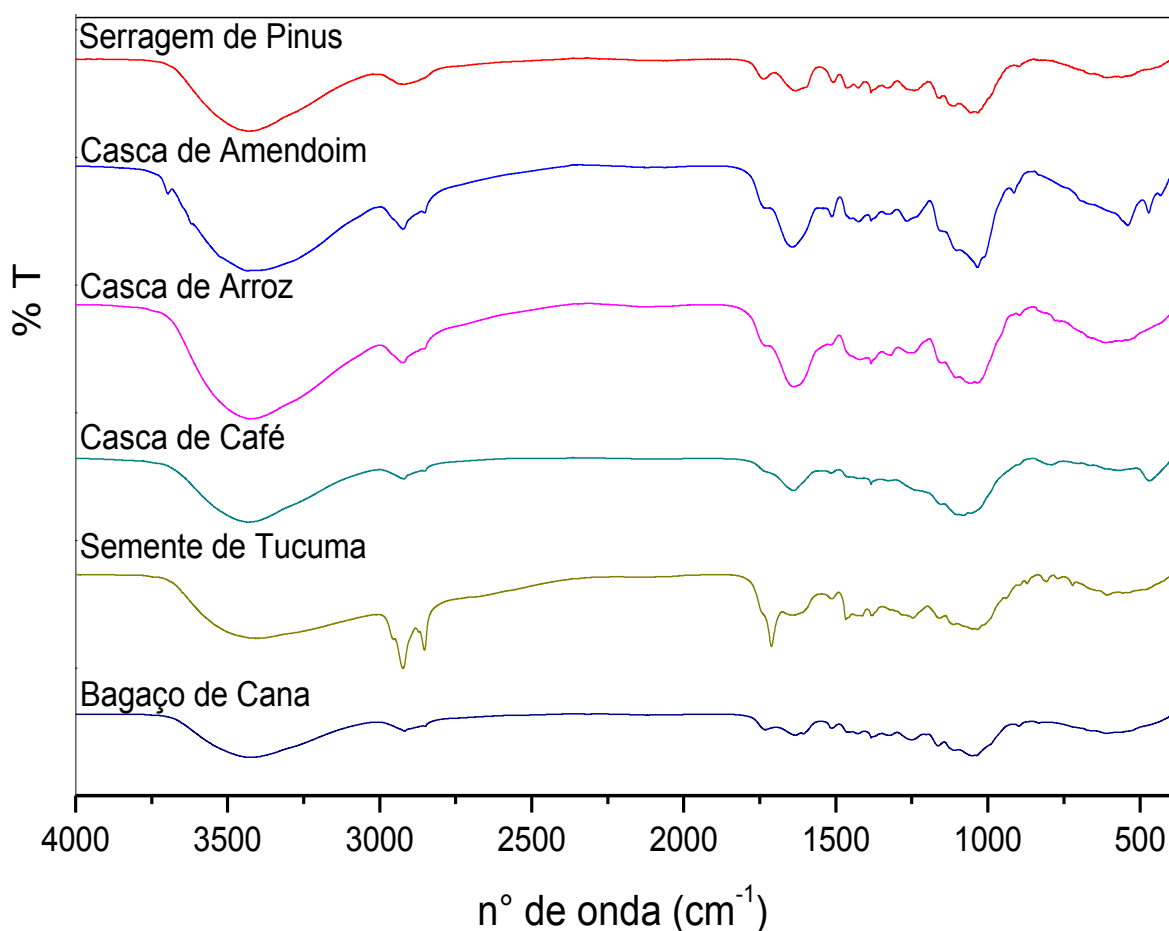
4.9. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho (Figura 15) apresentam-se semelhantes para todas as biomassas e com eles foi possível confirmar a composição lignocelulósica dos materiais. As características foram atribuídas devido à presença de hemicelulose, celulose e lignina (SASMAL *et al.*, 2012).

As bandas largas em aproximadamente 3400 cm⁻¹ caracterizam vibrações em grupos OH (também afetada pela umidade) de grupos fenóis, álcoois e silanóis devido ao elevado conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos e unidades de lignina presentes no material (STUART, 2004). A presença de cadeias alifáticas foi possível identificar através da detecção de estiramento simétrico e assimétrico de C-H em bandas de absorção localizadas em 2875 cm⁻¹ e pela deformação axial C=C de alcenos com bandas de absorção localizada em 1630 cm⁻¹, do qual a semente de Tucumã se destaca devido à grande concentração de componentes lipídicos

presente nessa biomassa (GOMEZ *et al.*, 1996). As bandas na região de 1030-1150 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O-C e C-O de grupos hidroxilas primários e secundários. As bandas observadas entre 1665 - 1750 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C=O presentes na porção lignocelulósica das biomassas, indicando presença de vários grupos orgânicos como ácidos carboxílicos alifáticos e cetonas e bandas de 1510 cm^{-1} . Entre 500 cm^{-1} são referentes a C-C e C-H de aromáticos presentes na composição das biomassas (NAIK *et al.*, 2010) (SULAIMAN *et al.*, 2012). Na Tabela 11 são apresentados os grupos funcionais e os componentes das biomassas.

Figura 15: Espectros na região de absorção do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de biomassas.



Com os espectros de infravermelho não foi possível diferenciar as biomassas, confirmando seus constituintes lignocelulósicos, porém, como observado com as demais técnicas, as biomassas apresentam estruturas complexas e com

propriedades físico-químicas diferentes como pode ser visto pelos comportamentos térmicos, as temperaturas iniciais de decomposição, as diferentes morfologias, as variações nas razões H/C, O/C e os valores de PCS.

Tabela 11: Grupos funcionais e componentes presentes nas biomassas.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Componentes
3400	Estiramento OH
2875	Estiramento C-H alcano/alifáticos
1750 – 1665	Estiramento C=O aldeídos, ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos
1630	Estiramento C=C de alcenos
1510	Estiramento de C-C de anel aromático, N-H de aminas
1150	Estiramento C-O de álcool, éter, ácido carboxílico
1030	Estiramento simétrico de C-O-C
500	Anéis aromáticos

4.10. Estudo de métodos cinéticos (Energia de ativação E_a)

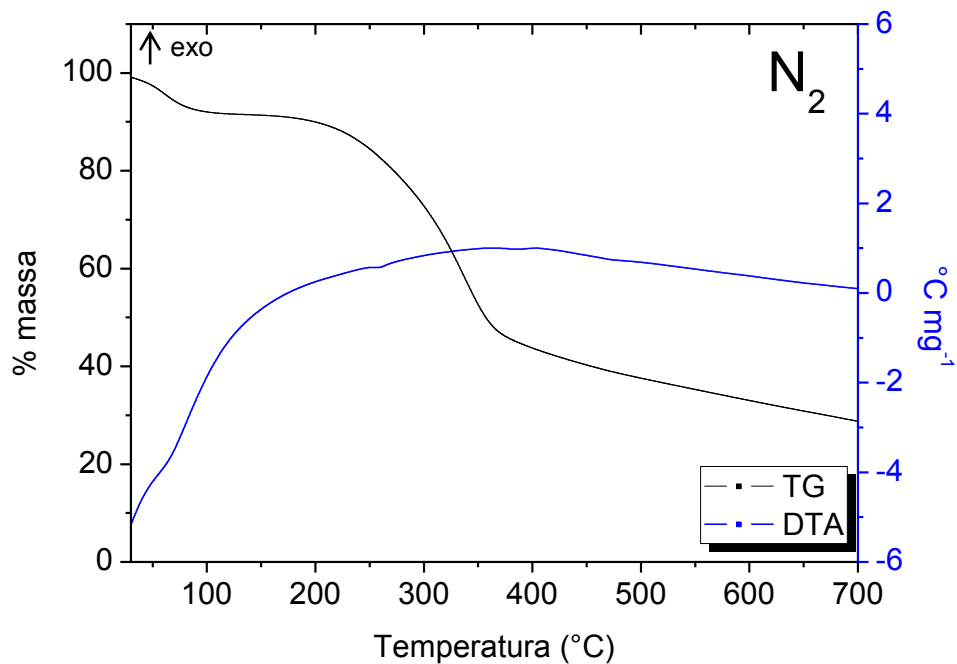
A investigação cinética é considerada importante em um processo térmico, pois, o conhecimento dos parâmetros cinéticos e a lei de velocidade das reações são utilizados para projeção de reatores. A energia de ativação (E_a) é um dos parâmetros e pode contribuir para melhorias na otimização dos processos de conversão térmica (FOGLER *et al.*, 1999).

Os processos podem variar dependendo, principalmente, da quantidade de ar que é adicionada, por exemplo, na combustão há excesso de oxigênio, enquanto na pirólise e gaseificação há deficiência de oxigênio. Assim, esses processos são utilizados de acordo com a finalidade. No caso da combustão o objetivo é geração de energia, enquanto que a pirólise e gaseificação são utilizadas objetivando-se a obtenção de produtos, isto é, o processo de pirólise gera carvão vegetal, enquanto que na gaseificação são produzidos gases combustíveis, tais como CO, CH₄ e H₂. (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

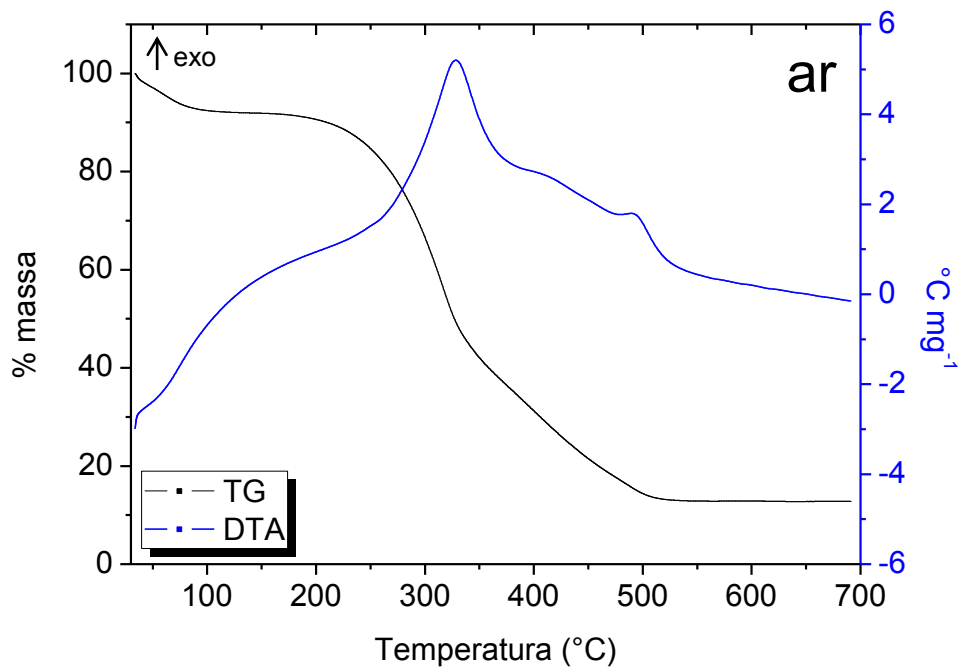
A determinação de E_a nas atmosferas de nitrogênio e ar foi realizada por meio das curvas termogravimétricas (TG) e sua primeira derivada (DTG) das seis diferentes amostras de biomassa. A partir das curvas TG e DTG foi possível definir o intervalo de temperatura a ser estudado e então aplicar dois métodos matemáticos, sendo que um o Model Free kinetics e outro proposto por Friedman de acordo com a metodologia descrita no item 3.11.1.

Em ambas as atmosferas optaram-se por estudar as curvas TG na região de maior perda de massa. Para atmosfera de N_2 corresponde ao processo pirolítico dos principais componentes das biomassas enquanto que para atmosfera de ar corresponde a combustão da matéria orgânica.

Figura 16: Curvas TG/DTA da casca de amendoim em atmosfera de N_2 (a) e ar (b).



(a)

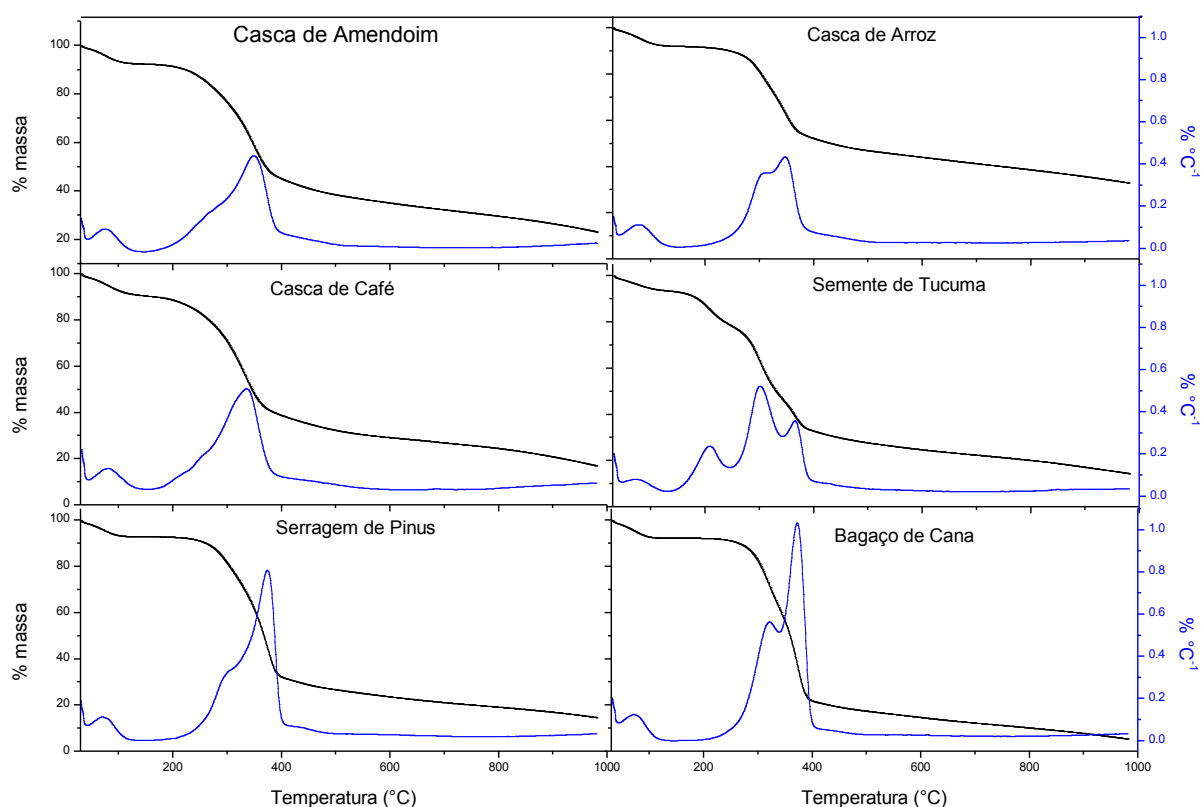


(b)

Analisando-se a Figura 16, onde são apresentadas as curvas TG e DTA para a casca de amendoim, nota-se que para a combustão (atmosfera de ar) (Figura 16b) a maior perda de massa refere-se à oxidação da matéria orgânica gerando picos exotérmicos, como podem ser observados na curva DTA. Esse fato não é observado quando utilizou a atmosfera de N₂ e todas as demais amostras de biomassa estudadas apresentaram comportamento semelhante.

4.10.1. Estudo da Energia de ativação em atmosfera de nitrogênio.

Figura 17: Curvas TG e DTG (20 °C min⁻¹) utilizadas para o estudo cinético em atmosfera de nitrogênio.



Devido à diversidade da composição das diferentes biomassas, cada material apresenta um faixa de temperatura de decomposição e esta depende também da razão de aquecimento que está sendo utilizada.

Para a determinação da energia de ativação utilizando-se ambos os métodos matemáticos, são necessárias pelo menos 3 curvas TG com diferentes razões de aquecimento. Neste trabalho para o estudo em atmosfera de nitrogênio, optou-se

por 5 razões de aquecimento, 10, 15, 20, 25 e 30 °C min⁻¹. Para ilustração, apresenta-se na Figura 17 as curvas TG/DTG para todas as biomassas apenas na razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e a Tabela 12 mostra a faixa de temperatura de decomposição da região de maior perda de massa para esta mesma razão de aquecimento. As curvas TG e DTG para as demais razões de aquecimento são apresentadas no Anexo 3.

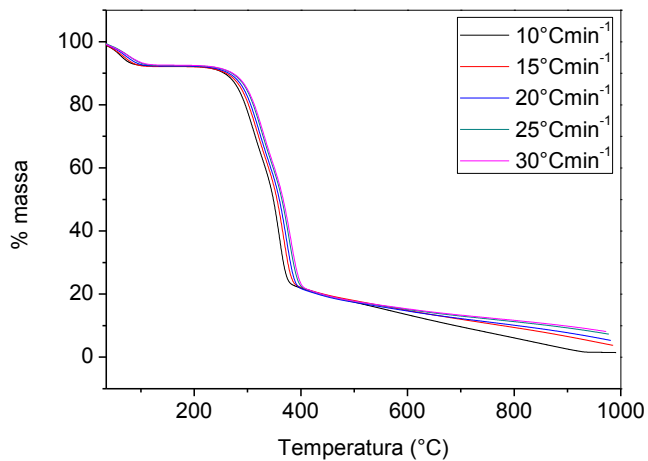
Salienta-se que esta região foi definida de acordo com o método da separação de picos das curvas DTG (VYAZOVKYN, 2011).

Tabela 12: Intervalo de temperatura utilizada no estudo cinético das biomassas.

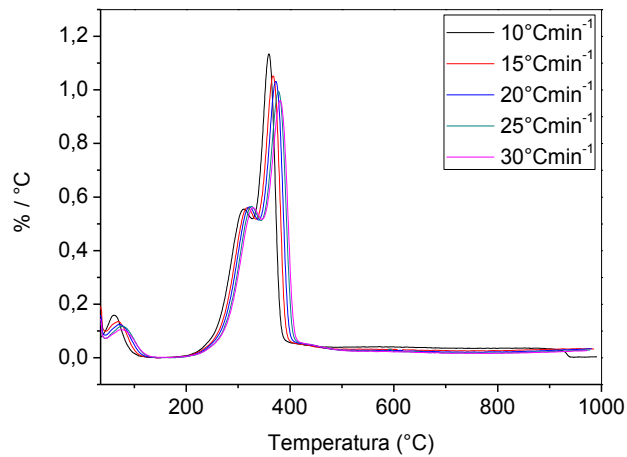
Biomassa	Intervalo de Temperatura (°C) atmosfera de nitrogênio
Serragem de Pinus	170 – 418
Casca de Amendoim	146 – 407
Casca de Arroz	170 – 401
Casca de Café	167 – 423
Semente de Tucumã	121 – 417
Bagaço de Cana	210 – 416

À partir do conjunto das curvas TG e aplicando-se a metodologia descrita no item 3.11, obtiveram-se as energias de ativação (E_a) em função da conversão (α) do processo de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio para todas as biomassas. Para ilustrar as etapas do desenvolvimento desta metodologia, apresenta-se na Figura 18, apenas para o bagaço de cana-de-açúcar, o conjunto das curvas TG e suas respectivas curvas da primeira derivada (DTG) nas cinco razões de aquecimento, o gráfico da conversão *versus* temperatura e o conjunto de pontos ($\ln\beta/T^2$ *versus* $1/T$). Tais figuras, para as demais biomassas, estão ilustradas no anexo 3.

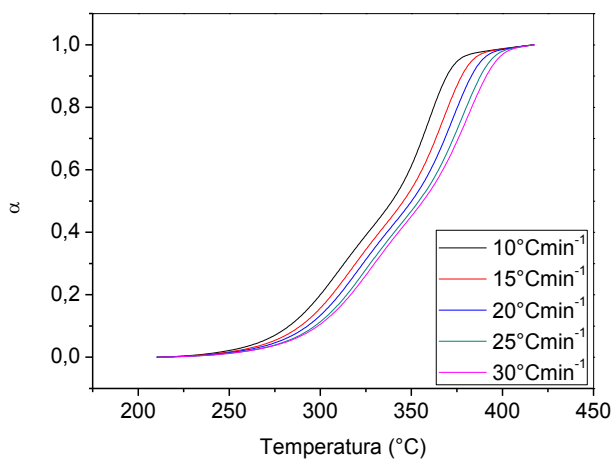
Figura 18: Curvas TG (a) curvas DTG (b) Conversão *versus* temperatura (c) e $\ln(\beta/T^2)$ *versus* $1/T$ (d) para o bagaço de cana-de-açúcar. Sendo β = razão de aquecimento, T = temperatura (K) e α = conversão



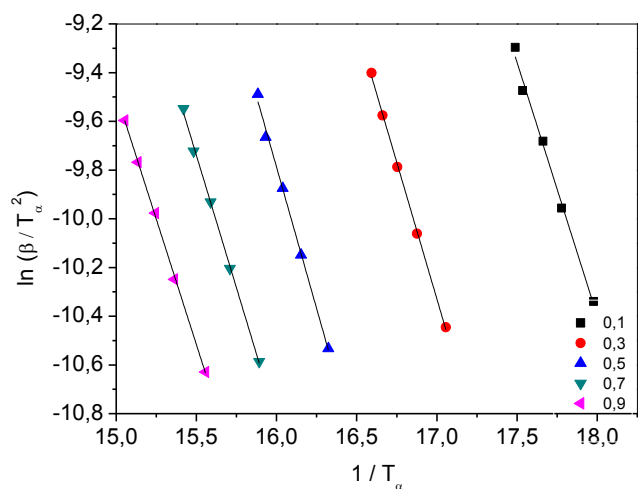
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG



(C) Gráfico da conversão (α) *versus* Temperatura (°C)



(D) Logaritmo da razão de aquecimento ($\ln(\beta)/T^2$) *versus* o inverso da temperatura (K)

Os valores médios e desvios padrão de energia de ativação (E_α) (kJ mol⁻¹) de todas as amostras de biomassas obtidas a partir dos dois métodos (Model Free Kinetics e Friedman) são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Energia de ativação (kJ mol^{-1}) e desvios padrão em atmosfera de nitrogênio.

Biomassa	E_{α} (kJ mol^{-1}) <i>Model Free</i>	E_{α} (kJ mol^{-1}) Friedman
Casca de Amendoim	199 ± 16	198 ± 59
Casca de Arroz	206 ± 17	219 ± 46
Serragem de Pinus	189 ± 12	198 ± 15
Casca de Café	214 ± 22	245 ± 73
Bagaço de Cana	178 ± 17	178 ± 17
Semente de Tucumã	159 ± 40	175 ± 44

Os valores de energias de ativação correspondem à média de 90 valores determinados para as conversões entre 0,10 e 0,90. Na Tabela 14, apresentam-se os valores de energia de ativação para cada biomassa e para cada método com intervalo de 10% para avaliar, principalmente, os valores no início e no final da conversão, contudo, no Anexo 5 são apresentados os valores de E_a para essas conversões em intervalos menores para ambos os modelos.

Os gráficos energia de ativação (E_{α}) *versus* conversão (α), apresentados na Figura 19 permitem uma melhor visualização da variação deste parâmetro cinético ao longo do processo da decomposição térmica.

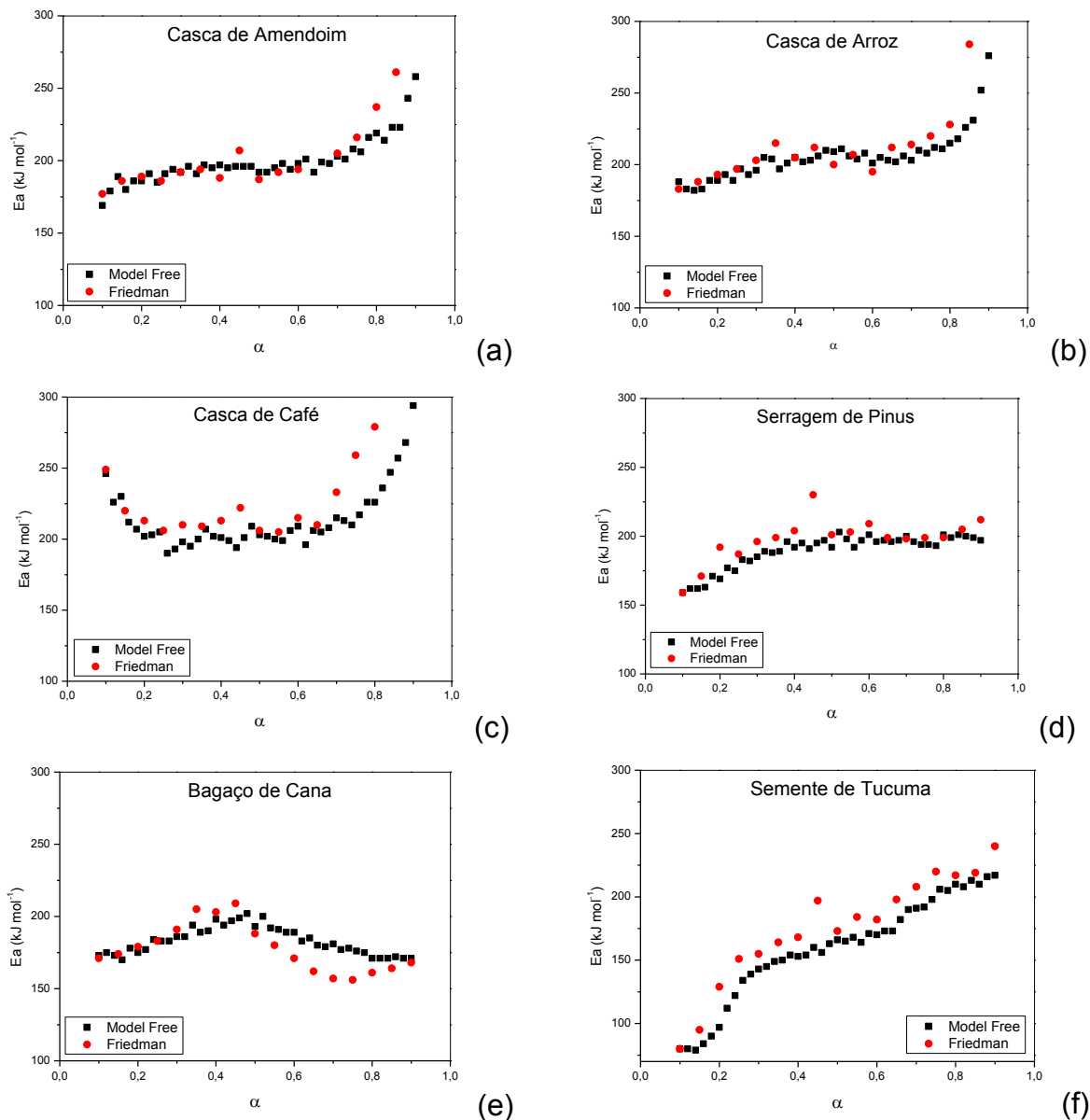
Tabela 14: Energia de ativação das conversões entre 0,10 e 0,90 obtidas pelos métodos Model Free kinetics e Friedman para atmosfera de N_2 .

Biomassa		Energia de ativação (kJ mol^{-1})											
		Casca de Amendoim		Casca de Arroz		Casca de Café		Bagaço de Cana		Serragem de Pinus		Semente de Tucumã	
Conversão		MF	F	MF	F	MF	F	MF	F	MF	F	MF	F
		0,10		169	177	188	183	246	249	173	171	159	159
0,20		186	189	189	193	202	213	175	179	169	192	97	129
0,30		192	192	196	203	198	210	186	191	185	196	143	155
0,40		197	188	205	205	201	213	198	203	192	204	153	168
0,50		192	187	209	200	203	206	193	188	192	201	166	173
0,60		198	194	201	195	209	215	189	171	201	209	170	182
0,70		203	205	203	214	215	233	181	157	200	198	191	208
0,80		219	237	215	228	226	279	171	161	201	199	210	217
0,90		258	332	276	377	294	507	171	168	197	212	217	240

MF: Model Free Kinetics

F: Friedman

Figura 19: Energia de ativação (kJ mol^{-1}) versus fator de conversão (α) em atmosfera de nitrogênio para: (a) casca de Amendoim, (b) casca de arroz, (c) casca de café, (d) serragem de pinus, (e) bagaço de cana e (f) semente de tucumã.



Avaliando-se os perfis de E_a versus grau de conversão (α) apresentados na Figura 19, foi possível observar uma dependência do valor de E_a pelo grau da conversão. O perfil da curva (E_a versus α) reflete a complexidade do mecanismo das reações de decomposição térmica desses materiais lignocelulósicos.

Nota-se que ambos os modelos apresentam perfis de comportamento semelhantes, porém com variações pontuais que não alteram o entendimento da complexidade e a característica de cada amostra ao longo do processo de

degradação térmica, refletindo apenas no valor médio e no desvio padrão. Por exemplo, pode-se notar na Figura 19 que ambos os métodos mostram que a semente de tucumã é a biomassa que apresentou o menor valor de E_{α} no início, seguido por um aumento gradativo até o final do processo, atingindo valores tão altos quanto 217 e 240 kJ mol^{-1} (Tabela 14). Pelo Model Free kinetics o valor médio (175 kJ mol^{-1}) dessa biomassa foi o menor em relação às demais e, pelo modelo de Friedman, o valor médio (159 kJ mol^{-1}) também foi o menor em relação às demais biomassas.

Assim, conclui-se que o mesmo comportamento foi obtido para ambos os métodos, porém, pelo de Friedman nota-se dispersões de alguns valores de E_{α} , o que não é observado pelo Model Free Kinetics. Por exemplo, a serragem de pinus na conversão de 0,45 apresenta E_{α} de 230 kJ mol^{-1} para método de Friedman e 191 kJ mol^{-1} para o Model Free Kinetics.

Ainda avaliando a curva E_{α} versus α para a semente de tucumã, nota-se que no início do processo de decomposição, essa biomassa apresenta um valor de $E_{\alpha} = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Tabela 14), ou seja, o menor valor em relação às demais amostras.

Pelo fato de que a energia de ativação (E_{α}) ser um parâmetro cinético que indica a energia mínima para iniciar uma reação, o menor valor de E_{α} no início da decomposição térmica pode ser correlacionado com a facilidade de ignição desse material (Conconi; Crnkovic, 2013). Desta forma, pode-se prever que a semente de tucumã entrará em ignição mais facilmente do que as demais amostras de biomassa.

A casca de café apresentou valores médios de E_{α} de 245 e 214 kJ mol^{-1} , para o método de Friedman e Model Free Kinetics, respectivamente, o que possivelmente implica que as reações de degradação ao longo do processo térmico sejam mais lentas (Ceylan *et al.*, 2014) Essa biomassa também apresentou maior valor de E_{α} no início do processo ($\sim 250 \text{ kJ mol}^{-1}$), o que indica uma resistência ao processo de ignição deste material em relação aos outros aqui estudados.

Os valores médios de E_{α} apresentados neste estudo para a atmosfera de N_2 estão na mesma ordem de grandeza daqueles mostrados na literatura. Ounas *et al.* (2011), avaliando biomassas em processos de pirólise determinou valores médios de E_{α} para resíduos de oliveira de 178 ± 28 e $188 \pm 28 \text{ kJ mol}^{-1}$ utilizando os métodos de Ozawa Flynn Wall e Vyazovkin, respectivamente e para bagaço de cana encontraram valores médios de 199 ± 34 e $210 \pm 32 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

Neste trabalho, para o bagaço de cana os valores médios de E_a encontrados foram de $178 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$, para ambos os métodos, ou seja, considerando-se os desvios em relação à média, pode-se concluir que os valores apresentados neste trabalho e aqueles da literatura são próximos.

Ceylan e Topçu, 2014 estudaram a cinética de degradação de casca de avelã por dois modelos: Kissinger Akahira Sinose e Ozawa Flynn Wall e obtiveram valores médios de E_a de 127,8 e 131,1 kJ mol^{-1} , respectivamente. Conesa; Ureña; Díez, 2014 avaliaram a palha de milho e o valor médio de E_a encontrado foi de 156 kJ mol^{-1} . Vlaev; Markovska; Lyubchev, 2003 investigaram a casca de arroz pelo método de Coats Redfern e obteve E_a de 187 kJ mol^{-1} sendo que neste trabalho, para casca de arroz foram obtidos valores de 219 ± 46 e $206 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os métodos de Friedman e Model Free Kinetics, respectivamente.

Partindo-se dos seguintes princípios: (1) energia de ativação é um parâmetro cinético que indica a dependência da velocidade de um processo em relação à variação da temperatura; (2) é um parâmetro que indica a tendência que um determinado material tem para entrar em ignição e (3) indica a complexidade deste material diante de um determinado processo térmico, pode-se concluir que o conhecimento do perfil da E_a para as diversas biomassas ao longo do grau de conversão pode trazer benefícios para se prever o desempenho destes materiais e ainda colaborar na projeção de plantas de conversão térmica para serem utilizadas de forma otimizada.

4.10.2. Determinação da energia de ativação em atmosfera de ar.

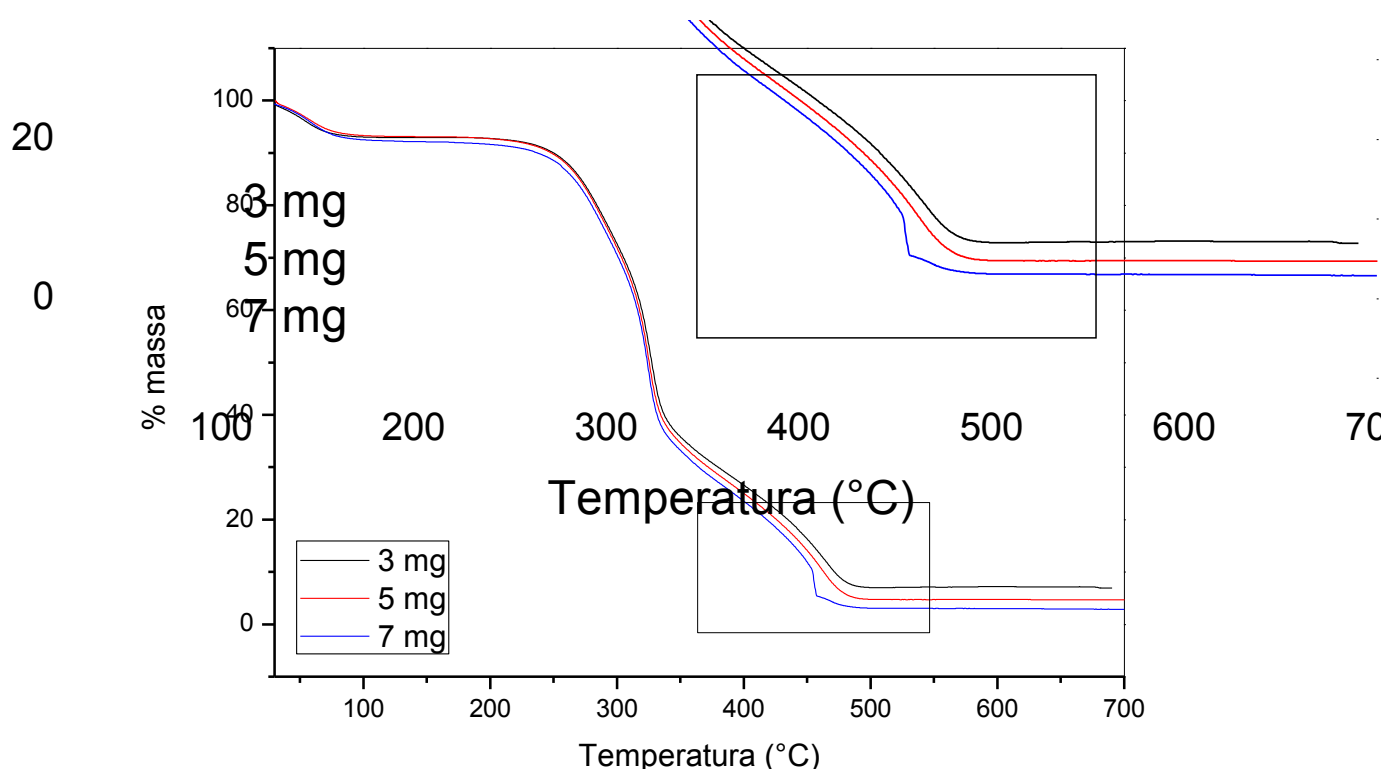
Para determinar a energia de ativação utilizando métodos matemáticos, são necessárias pelo menos três curvas termogravimétricas obtidas em razões de aquecimento diferentes e que apresentem comportamentos uniformes, ou seja, as curvas devem apresentar o mesmo perfil de degradação térmica, porém deslocadas para temperaturas mais altas à medida que a razão de aquecimento aumenta.

Em atmosfera reativa, o comportamento uniforme das curvas TG torna-se um problema, principalmente quando se utiliza uma grande quantidade de massa de amostras e/ou altas razões de aquecimento, pois na combustão do material há uma alta liberação de calor que reflete na curva termogravimétrica e, dependendo da situação, inviabiliza o emprego de determinadas curvas no estudo cinético.

Como etapa preliminar deste estudo, houve a necessidade de se avaliarem condições experimentais que selecionassem as melhores curvas TG. A seguir são apresentados os testes para a escolha da melhor massa de amostra e melhores razões de aquecimento.

4.10.2.1. Avaliação da massa da amostra.

Figura 20: Teste preliminar da influência da quantidade de massa.



Utilizando-se a serragem de pinus como amostra, avaliaram-se 3 quantidades de massas diferentes (3, 5 e 7 mg) sob atmosfera de ar e razão de aquecimento fixa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas TG estão apresentadas na Figura 20 e todas apresentaram um perfil de degradação uniforme até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém, a partir dessa temperatura é notado um comportamento não uniforme para a curva TG referente à massa de 7 mg (salientado na Figura 20). Como citado anteriormente, esse perfil é indesejável para aplicação dos métodos matemáticos para o estudo do perfil da energia de ativação.

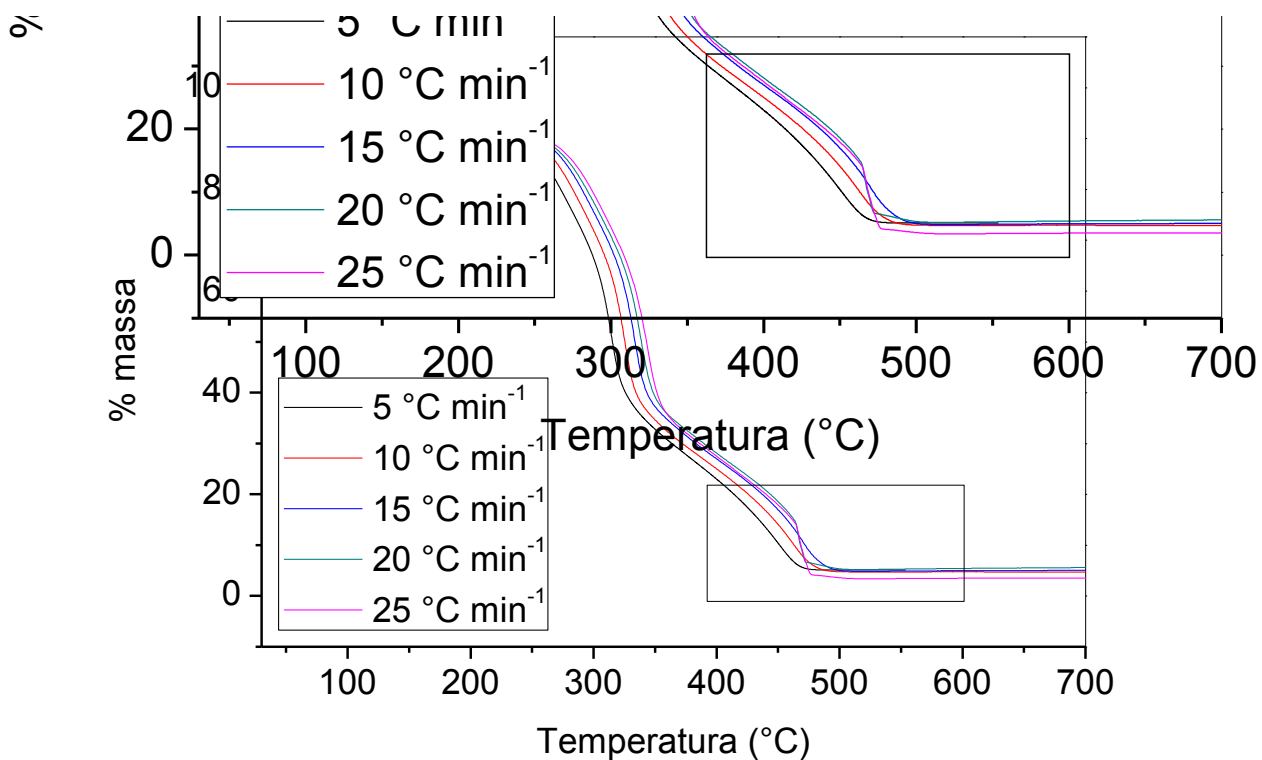
Esse evento é um reflexo da intensa liberação de calor proveniente da combustão da amostra que aquece o forno acima da razão de aquecimento programada, ou seja, acima da temperatura em que o forno deveria estar. Quando a reação se encerra a tendência é a temperatura diminuir para que se iguale ao programado (Cavalheiro *et al.*, 1995). Esse evento foi observado neste trabalho com a massa de 7 mg trazendo como consequência um perfil na curva TG no final da decomposição uma diminuição abrupta de perda de massa antes de se atingir um patamar, ou seja, esse formato da curva difere das demais massas, o que caracteriza o aspecto não uniforme e, portanto, prejudicando a aplicação dos métodos matemáticos .

Assim, conclui-se que é indiferente a escolha entre ambas as massa (3 ou 5 mg) em relação à uniformidade do perfil da curva TG, porém, optou-se por utilizar a massa de 5 mg para garantir a qualidade do sinal e, então, os resultados serem livres de ruídos.

4.10.2.2. Avaliação da razão de aquecimento

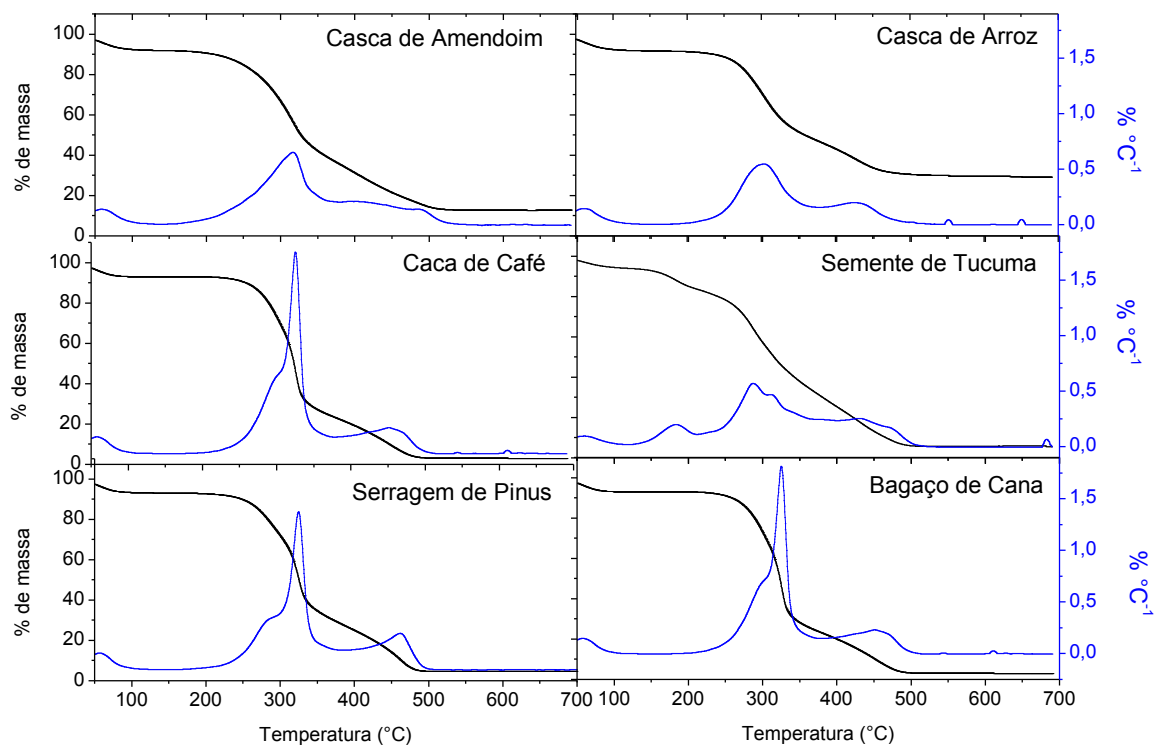
Utilizando a serragem de pinus, avaliou-se o perfil de degradação térmica das curvas TG em função das diferentes razões de aquecimento, sendo: 5, 10, 15, 20 e 25 °C min⁻¹. Para isso utilizou-se a massa definida no teste anterior (5 mg), ar como gás de arraste e o intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 700 °C. Todas as curvas TG estão apresentadas na Figura 21 e, como no teste anterior, observa-se um comportamento uniforme até a temperatura de 450 °C para todas as razões de aquecimento. Entretanto, tal uniformidade não é apresentada para as curvas de 20 e 25 °C min⁻¹, (salientado na Figura 21). Como descrito previamente, esse efeito refere-se à combustão da amostra, que eleva a temperatura do forno acima do programado e ao resfriar para condição estabelecida nota-se um perfil não uniforme que inviabiliza o uso dessas curvas para o estudo da E_α. Sendo assim, a partir destes resultados optou-se em empregar as razões de aquecimento de 5, 10 e 15 °C min⁻¹ que melhor se adapta nos métodos para a determinação de E_α.

Figura 21: Teste preliminar da influência da razão de aquecimento.



4.10.3. Aplicação dos métodos cinéticos em atmosfera de ar.

Figura 22: Curvas TG e DTG (10 °C min⁻¹) utilizadas para o estudo cinético em atmosfera oxidante de ar.



Para ilustração, apresenta-se na Figura 22 as curvas TG/DTG para todas as amostras de biomassa na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e na Tabela 15 é apresentado a faixa de temperatura de decomposição referente à região de maior perda de massa para esta razão de aquecimento. A finalidade de apresentar tais curvas é de demonstrar o perfil de degradação térmica de cada biomassa e as curvas das demais razões de aquecimento são apresentadas no Anexo 4.

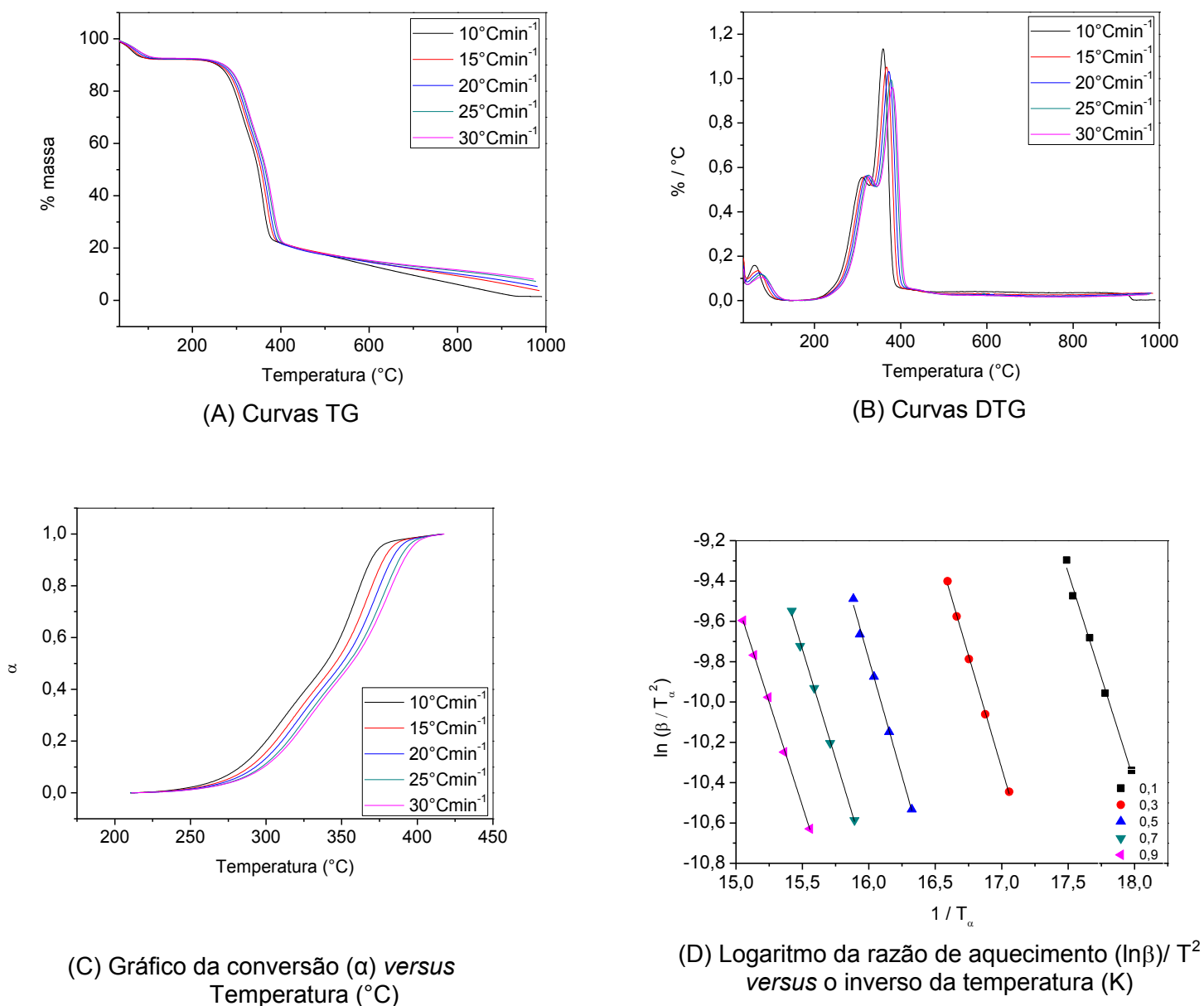
Tabela 15: Intervalo de temperatura utilizada no estudo da energia de ativação em atmosfera de ar.

Biomassa	Intervalo de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Casca de Amendoim	139 – 566
Casca de Arroz	155 – 542
Casca de Café	135 – 488
Serragem de Pinus	182 – 480
Bagaço de Cana	182 – 489
Semente de Tucumã	116 – 482

À partir do conjunto das curvas TG e aplicando-se a metodologia descrita no item 3.11, obtiveram os valores de E_{α} *versus* a conversão.

Para ilustrar o desenvolvimento da metodologia, apresenta-se na Figura 23, apenas para a casca de amendoim o conjunto das curvas TG e suas respectivas curvas da primeira derivada (DTG) nas três razões de aquecimento e o gráfico da conversão *versus* temperatura. Para as demais biomassas, tais figuras, estão ilustradas no anexo 4.

Figura 23: Curvas TG (a) curvas DTG (b) e conversão *versus* temperatura (c) para a casca de amendoim. Sendo β = razão de aquecimento, T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e α = conversão.



Os valores médios e desvios padrão de E_{α} (kJ mol^{-1}) de todas as amostras de biomassa obtidas por ambos os métodos (Model Free Kinetics e Friedman) são apresentados na Tabela 16. Tais energias de ativação correspondem à média de 90 valores determinados para as conversões entre 0,10 e 0,90.

Tabela 16: Energia de ativação (kJ mol^{-1}) para atmosfera de ar.

Biomassa	E_{α} (kJ mol^{-1}) Model Free	E_{α} (kJ mol^{-1}) Friedman
Casca de Amendoim	164 ± 14	164 ± 22
Casca de Arroz	154 ± 08	153 ± 10
Casca de Café	151 ± 18	145 ± 19
Serragem de Pinus	171 ± 09	181 ± 19
Bagaço de Cana	153 ± 07	160 ± 10
Semente de Tucumã	144 ± 18	143 ± 21

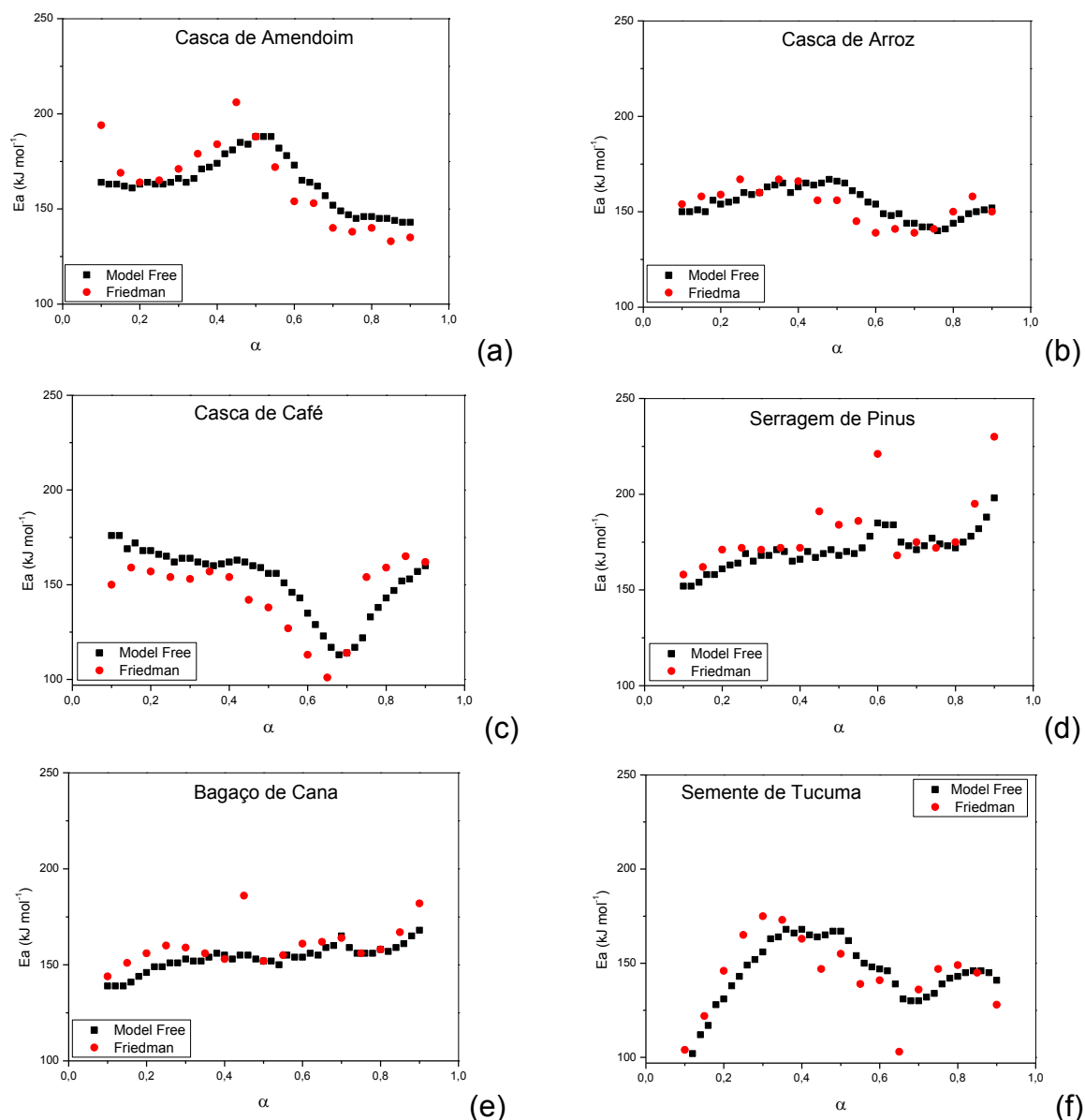
Na Tabela 17 apresentam-se os valores de E_{α} para cada biomassa e para cada método com intervalo de 0,10 de conversão a fim de poder avaliar os valores no início e no final do processo. No Anexo 6, são apresentados os valores de E_{α} para estas conversões em intervalos menores para ambos os métodos.

Tabela 17: Energia de ativação das conversões entre 0,10 e 0,90 obtidas pelos métodos Model Free kinetics e Friedman para atmosfera de ar.

		Energia de ativação (kJ mol^{-1})											
Biomassa Conversão	Casca de Amendoim		Casca de Arroz		Casca de Café		Bagaço de Cana		Serragem de Pinus		Semente de Tucumã		
	MF	F	MF	F	MF	F	MF	F	MF	F	MF	F	
0,10	164	194	150	154	176	150	139	144	152	158	91	104	
0,20	163	165	154	159	168	157	146	156	161	171	131	146	
0,30	166	171	160	160	164	153	153	159	168	171	156	175	
0,40	174	184	163	166	162	154	155	153	166	172	168	163	
0,50	188	188	166	156	156	138	152	152	168	184	167	155	
0,60	173	154	154	139	135	113	154	161	185	221	147	141	
0,70	152	140	144	139	114	114	165	164	171	175	130	136	
0,80	146	140	144	150	143	159	158	158	172	175	143	149	
0,90	143	135	152	150	160	162	168	182	198	230	141	143	

A Figura 24, apresenta-se o perfil da variação da E_{α} em função de α e, como previamente observados para atmosfera de N_2 , ambos os modelos apresentaram perfis de comportamento semelhantes, porém, com algumas variações pontuais nos valores de E_{α} que não alteram no entendimento da complexidade e a característica de cada amostra durante a decomposição.

Figura 24: Gráfico da Energia de Ativação *versus* conversão em atmosfera de ar para: (a) casca de Amendoim, (b) casca de arroz, (c) casca de café, (d) serragem de pinus, (e) bagaço de cana e (f) semente de tucumã.



Analisando a Figura 24 e comparando-se as amostras, a semente de tucumã é a biomassa que apresentou, no início do processo, um menor valor de E_α (143 kJ mol^{-1}) em relação às demais biomassas e isso pode significar que esta biomassa apresente maior facilidade durante o processo da ignição.

Para a semente de tucumã, casca de amendoim e casca de café nota-se que as curvas E_α *versus* α apresentam perfis que podem indicar complexidade de mecanismo ao longo do processo de degradação. Tal comportamento não se

observa para bagaço de cana, serragem de pinus e casca de arroz, os quais indicam uma maior homogeneidade nos valores de E_{α} durante a conversão. Entretanto, esses materiais apresentam os maiores valores médios de E_{α} e também ao início do processo, o que possivelmente implica que a degradação térmica destes materiais seja mais lenta.

A semente de tucumã, como no estudo em atmosfera de N_2 , apresenta menor valor de E_{α} no início do processo de conversão indicando possivelmente uma maior facilidade para que entre em ignição e aumentando o potencial dessa biomassa para ser aplicada em rotas térmicas de geração de energia.

Cordero e Costa (1991) afirmam que o desempenho de um determinado combustível está relacionado com suas propriedades físico-químicas e valores de E_{α} indica a reatividade de um determinado material combustível.

A avaliação dos valores de energia de ativação pode ser um subsídio para se entender e prever o desempenho dessas biomassas quando submetidos a processos térmicos até mesmo em escalas maiores.

5. Conclusões

Neste estudo, avaliaram-se seis amostras de biomassa – serragem de pinus, bagaço de cana-de-açúcar, semente de tucumã e cascas de café, amendoim e arroz – como potenciais combustíveis para uso em processo térmico de geração de energia.

Quanto aos teores de C, H, N, S e O das seis amostras de biomassa, a casca de arroz apresentou um menor conteúdo de C (31,5%) e O (26,7%) enquanto que as demais apresentaram maiores teores variando entre 41,8 e 48,8% para o C e entre 31,5 e 40,7% para O.

A semente de tucumã apresentou elevado teor de C e baixo conteúdo de cinzas (4,12%) e, conseqüentemente elevado valor de PCS (20,77 MJ kg⁻¹). Tais características indicam que, dentre as biomassas estudadas, a semente de tucumã possui elevado potencial para ser utilizada como biocombustível.

Quanto aos elementos N e S, todas as amostras apresentaram teores inferiores a 0,67% para S e 1,55% para N, exceto a casca de amendoim que apresentou 2,11% de N. Esses teores podem ser considerados baixos em relação aos combustíveis fósseis, por exemplo, para o carvão mineral brasileiro que apresentam em torno de 1,5 % para N e 1-6 % para S (Parikh, 2005). Dessa forma, os conteúdos de N e S determinados para as biomassas confirmam que o uso destes materiais contribuem para a minimização de problemas ambientais, principalmente em relação à diminuição de formação de chuva ácida.

Por meio da análise imediata observou-se que todas as biomassas apresentaram um teor de cinza abaixo de 4%, exceto a casca de arroz que apresentou 29%, devido a alta concentração de inorgânicos, principalmente Si, que também foi identificado pelas análises de EDX. Como descrito na literatura, a presença de altos teores de cinza nos materiais proporcionam a diminuição do rendimento no processo como um todo. Entretanto, determinados elementos, tais como Na e K promovem a diminuição da temperatura de fusão das cinzas (Mettanant; Basu; Butler, 2009) o que causa problemas de aglomeração, deposição, incrustações e escorificação nos reatores. Quanto aos teores de K determinados neste estudo, nota-se que a casca

de café apresentou uma maior concentração 64,74% enquanto que as demais os teores ficaram entre 7,13 e 16,56 %.

Quanto aos parâmetros determinados pela análise imediata, nota-se que para todas as biomassas, os teores de umidade foram baixos (menores que 9,32 %). As amostras foram analisadas como recebidas, assim esta característica pode apresentar valores que estão relacionados com diversas condições das amostras, tais como armazenamento, exposição à umidade atmosférica, etc. Desta forma, os teores determinados neste trabalho não podem ser utilizados como um parâmetro de caracterização final destes materiais. Mas é importante ressaltar que o teor de umidade deve ser criteriosamente analisado quando determinada biomassa for empregada em um processo térmico, pois altos teores de umidade pode dificultar o processo de combustão e até mesmo impossibilitar o processo de ignição.

Todas as amostras apresentaram maiores conteúdos de materiais voláteis do que carbono fixo, o que é esperado para esse tipo de material. Tais resultados estão intrinsecamente relacionados com a análise elementar e calorimétrica. Por exemplo, os teores de C para as biomassas são menores que os de carvão mineral, o que reflete nos valores de PCS, isto é, enquanto que as biomassas apresentam valores entre 15 e 20 MJ kg⁻¹, os carvões minerais apresentam valores médio de 30 MJ kg⁻¹.

Por meio da análise imediata e elementar foi possível calcular o PCS teórico utilizando diferentes equações (A, B, C, D, E e a de Dulong). Os valores estimados para PCS foram próximos ao valor experimental, obtendo-se uma variação entre -3,88 e 2,87 MJ kg⁻¹ que ao comparar com a literatura são valores considerados baixos, indicando que todas as equações avaliadas podem ser usadas para estimar o valor de PCS das seis amostras de biomassas lignocelulósicas estudadas neste trabalho.

Investigando o perfil da degradação térmica das amostras de biomassa utilizando as técnicas termoanalíticas TGA/DTG/DTA e DSC, foi possível identificar o evento endotérmico em temperatura inferior a 150 °C referente à perda de umidade do material. Entre 150 e 510 °C observou-se um evento exotérmico referente à degradação dos constituintes orgânicos e através dos perfis de degradação pode-se notar que os principais constituintes (hemicelulose, celulose e lignina) estão presentes nesses materiais em proporções e distribuições diferentes na estrutura lignocelulósica. Essas diferenças são demonstradas tanto pelo formato quando pela intensidade dos picos das curvas TG/DTG/DTA e DSC. Diferentemente das demais,

a semente de tucumã começa a se decompor em temperatura menor (aproximadamente 100 °C), enquanto que as demais iniciam a decomposição térmica em temperaturas mais elevadas (acima de 150 °C).

Por meio dos espectros de infravermelho, não observaram-se diferenças significativas na composição dos materiais estudados, pois qualitativamente os grupos funcionais, hidroxilas, aminas, carbonilas, alcanos, alcenos identificados por essa técnica estão presentes em todas as biomassas.

Através das análises de Raios X e do estudo da morfologia por MEV verificou-se que suas estruturas fibrosas são variáveis e, os dados de porosidade reafirmam essa característica das biomassas. A casca de amendoim foi a biomassa que apresentou uma maior área BET ($2,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) enquanto que a casca de café apresentou a menor área: $0,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, isto corresponde a uma diferença de aproximadamente 8 vezes.

Por meio das análises de EDX foi possível quantificar os principais constituintes inorgânicos das amostras *in natura*. Os metais identificados foram Si, Fe, K, Ca, Mn, Cr, Zn, Cu e Ti e irão compor as cinzas geradas pelo processamento térmico.

O cálculo da E_α foi realizado por dois métodos diferentes o de Friedman e o Model Free Kinetics em atmosferas de ar e nitrogênio. O mesmo comportamento para os perfis de E_α versus α foram obtidos em ambos os métodos. A semente de tucumã, quando comparada com as demais amostras, em ambas as atmosferas, apresentou um menor valor de E_α no início da conversão (inferior a 104 KJ mol^{-1}) isso reflete em uma menor resistência ao processo de conversão térmica.

Avaliando o perfil de E_α versus α a casca de café é a biomassa que apresenta maior valor de E_a no início do processo de conversão, em ambas as atmosferas, isso significa que suas reações de decomposições térmicas são mais lentas e tem maior resistência ao processo ao processo de conversão.

Entre todas as amostras avaliadas, a semente de tucumã apresenta um maior valor de PCS e PCI, sua degradação térmica inicia em temperaturas mais baixas tanto em atmosfera de ar, quanto de nitrogênio, a sua composição elementar, apresentam baixos teores de N e S, as reações de conversão nas atmosferas de pirólise e combustão são facilitadas devidas ao baixo valor de E_α no início da degradação. Todas essas características faz com que essa biomassa apresente-se com um maior potencial para aplicação em processo térmico de conversão para geração de energia. Porém, outros aspectos devem ser levados em consideração

quando se avalia um determinado material para ser utilizado como combustível, isto é, não apenas as características físico-químicas devem ser consideradas, mas também aspectos relacionados com o impacto ambiental, social, regional e econômico também devem ser levados em consideração.

Concluindo, para o desenvolvimento deste estudo, utilizamos diferentes técnicas analíticas tipicamente utilizadas para se caracterizar as biomassas, tais como, análise imediata, análise elementar, calorimetria e análise térmica. A partir destas técnicas, são obtidos um conjunto de informações fundamentais que podem incluir ou excluir determinado material para ser empregado em um determinado processo térmico para geração de bioenergia.

6. Trabalhos futuros

- Realizar experimentos para determinação de Hemicelulose, Celulose e Lignina para todas as amostras de biomassa.
- Avaliar o efeito de compensação cinética tanto nas atmosferas de pirólise como na de combustão com a finalidade de saber se o mecanismo de decomposição varia entre as biomassas.

Referências

AGHAMOHAMMADI, N.; SULAIMAN, N. M. N.; AROUA, M. K. Combustion characteristics of biomass in SouthEast Asia. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3884-3890, 2011.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2: reactions of gasification. **Energy Sources**, v. 30, p. 636-648, 2008.

BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M. J.; LEE, J. H.; BOMMARIUS, A. S. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: a new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4461-447, 2010.

BARNETTE, A. L.; LEE, C.; BRADLEY, L. C.; SCHREINER, E. P.; PARK, Y. B.; SHIN, H.; COSGROVE, D.; PARK, S.; KIM, S. H. Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 802-809, 2012.

BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1041-1050, 2002.

BOUDET, A.; KAJITA, S.; PETTENATI, J. G.; GOFFINER, D. Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. **Trends in Plant Science**, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; AQUINO, F. M.; FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A. F.; BARROS, J. M. F.; FONTES, M. S. B. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1915-920, 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese2013.aspx>> Acesso em: 06 out. 2014.

CAVALHEIRO, E. T.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.

CENTRO DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Gaseificação de biomassa**: estado da arte. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/Estado_da_Arte.pdf> Acesso em: 29 jul. 2013.

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 182-188, 2014.

COELHO, P.; COSTA, M. **Combustão**. 2. ed. Lisboa: Orion, 2008.

CONCONI, C.; CRNKOVIC, P. M. Thermal behavior of renewable diesel from sugar cane, biodiesel, fossil diesel and their blends. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 6-11, 2013.

CONESA, A. J.; UREÑA, A.; DÍEZ, D. Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 132-137, 2014.

DAYTON, D. C.; JENKINS, B. M.; TURN, S. Q.; BAKKER, R. R.; WILLIAMS, R. B.; OUDRY, D. B.; HILL, L. M. Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion. **Energy e Fuels**, v. 13, p. 860-870, 1999.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion e Management**, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass, pulverized waste tyres and coal. **Fuel**, v. 74, p. 1570-1581, 2005.

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

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Electricity demand changes in predictable patterns**. Disponível em: <<http://www.eia.gov/>>. Acesso em: 10 dez. 2011.

EROL, M.; HAYKIRI-ACIMA, H.; KÜCÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 170-173, 2009.

ESCALERA, B. R.; ESPINA, A.; GARCÍA, J. R.; ARNAO, J. H. S.; NEBRA, S. A. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. **Thermochemica Acta**, v. 448, p. 111-116, 2006.

FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 603-608, 2013.

FERNÁNDEZ, R. G.; GARCÍA, C. P.; LAVÍN, A. G.; HERAS, J. L. B. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 10-26, 2012.

FOLETTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

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

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249-258, 2012.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GOMEZ-SERRANO, V.; PASTOR-VILLEGAS, J.; PEREZ-FLORINDO, A.; DURANVALLE, C.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 36, n. 1, p. 71-80, 1996.

GONZÁLEZ, A.; PENEDO, M.; MAURIS, E.; BERRIDI, F.; IRUSTA, L.; IRUIN, J. Pyrolysis analysis of diferente Cuban natural fibres by TGA and GC/FTIR. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1573-1577, 2010.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G. da; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407-415, 2009.

HERNÁNDEZ, J.; ALMANSA, G. A.; BULA, A. Gasification of biomass wastes in na entrained flow gasifier: effect of the particle size and the residence time. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 681-692, 2010.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química tecnológica**. Sao Paulo: Thomson, 2004.

JEGUIRIM, M.; TROUVÉ, G. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4026-4031, 2009.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES, T. R. Jr.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, p. 17-46, 1998.

JOSEPH, P.; McNALLY, S. T.; McKENNA, S. Characerization of cellulosic wastes and gasification products from chicken farms. **Waste Management**, v. 32, p. 701-709, 2012.

KAZAGIC, A.; SMAJEVIC, I. Experimental investigation of ash behavior and emissions during combustion of Bosnian coal and biomass. **Energy**, v. 32, p. 2006-2016, 2007.

KAZANG, F.; KHATAMI, R.; CRNKOVIC, P. M.; LEVENDIS, Y. A. Emissions of NO_x and SO₂ from coals of various ranks, bagasse, and coal-bagasse blends burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments. **Energy e Fuels**, v. 25, p. 2850-2861, 2011.

KLASON, P.; HEIDENSTOM, G. V.; NORLIA, E. Investigation into the carbonization of wood II. Dry distillation of pine, spruce, birch and beech. **Angewandte Chemie**; v. 23, p. 1252-1257, 1910.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage ludge based biofuels via thermochemical conversion – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2566-2582, 2012.

MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. A study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 3, p. 809-814, 2007.

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

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

METTANANT, V.; BASU, P.; BUTLER, J. Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 87, p. 656-684, 2009.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1413-1418, 2009.

NAIK, S.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; JACOBSON, K.; DALAI, A. K. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1624-1631, 2010.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K. K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K.; Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **BioEnergy**, v. 6, n. 2, p. 663-677, 2013.

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

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BA, G. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 973-982, 2006.

OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; BACAQUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 11234-11238, 2011.

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

REZENDE, C. A.; LIMA, M. A.; MAZIERO, P.; AZEVEDO, E. R.; GARCIA, W.; POLIKARPOV, I. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 54, p. 1-19, 2011.

ROY, M. M.; CORSCADDEN, K. W. An experimental study of combustion and emissions of biomass briquettes in a domestic wood stove. **Applied Energy**, v. 99, p. 106-212, 2012.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2262-2289, 2011.

SANCHEZ, L.; GONZÁLEZ, D. L.; MINGUILLAN, A. M. G.; VALVERDE, J. L. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 321-331, 2013.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 212-220, 2012.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 529-537, 2013.

SHEN, D. K.; GU, S.; LUO, K. H.; BRIDGWATER, A. V.; FANG, M. X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. **Fuel**, v. 88, p. 1024-1039, 2009.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, p. 527-535, 2007.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicação de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

SULAIMAN, W. R. W.; LEE, E. S. Pyrolysis of eucalyptus in a fluidized-bed reactor. **Chemical Intermed**, v. 38, p. 2025-2039, 2012.

TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 523-530, 2006.

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. **Handbook of biomass combustion and co-firing**. London: Earthscan, 2008.

VERGRAT, P.; MARKUSSON, N.; KARLSSON, H. Carbon capture and storage, bio-energy with carbon capture and storage, and the escape from the fossil-fuel lock-in. **Global Environmental Change**, v. 21, p. 282-292, 2011.

VIANA, M. M.; MELCHERT, M. B. M.; DWECK, J.; BUCHLER, P. M. Obtenção do poder calorífico do lodo de esgoto por análise térmica diferencial (DTA) utilizado metais padrão. In: ENCONTRO DOS USUÁRIOS DAS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS, 6., 2013, São Carlos. [Anais...] São Carlos: ENUTT, 2013. p. 1-4. 1 CD-ROM.

VLAEV, L. T.; MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. **Thermochemica Acta**, v. 406, p. 1-7, 2003.

VYAZOVKIN, S. Advanced isoconversional method. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 49, n. 3, p. 1493-1499, 1997.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear e nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of non-isothermal reaction in solids. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 36, n. 1, p. 42-45, 1996.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. **Analytica Chimica Acta**, v. 355, n. 2/3, p. 175-180, 1997.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on a thermal analysis data. **Thermochemica Acta**, v. 520, n. 1/2, p. 1-19, 2011.

WEI, L.; XU, S.; ZHANG, H.; LIU, C.; ZHU, H.; LIU, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 863-871, 2006.

WILSON, L.; YANG, W.; BLASIAK, W.; JOHN, G. R.; MHILU, C. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 191-198, 2011.

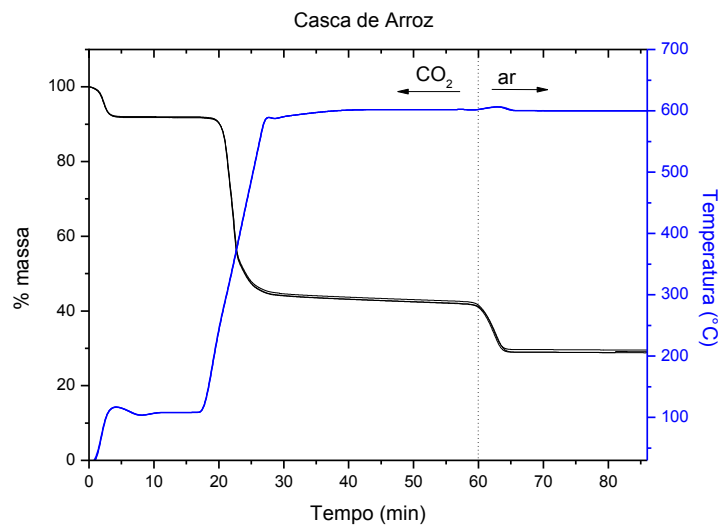
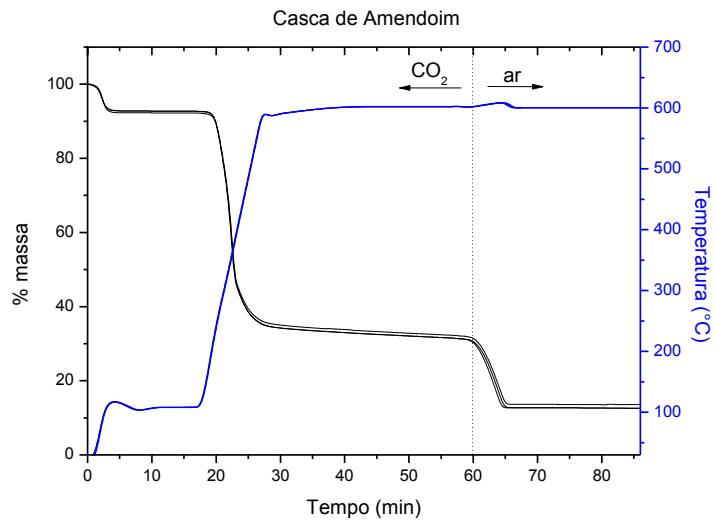
YU, Y.; LIU, D.; WU, H. Characterization of water-soluble intermediates from slow pyrolysis of cellulose at low temperatures. **Energy Fuels**, v. 26, p. 7331-7339, 2012.

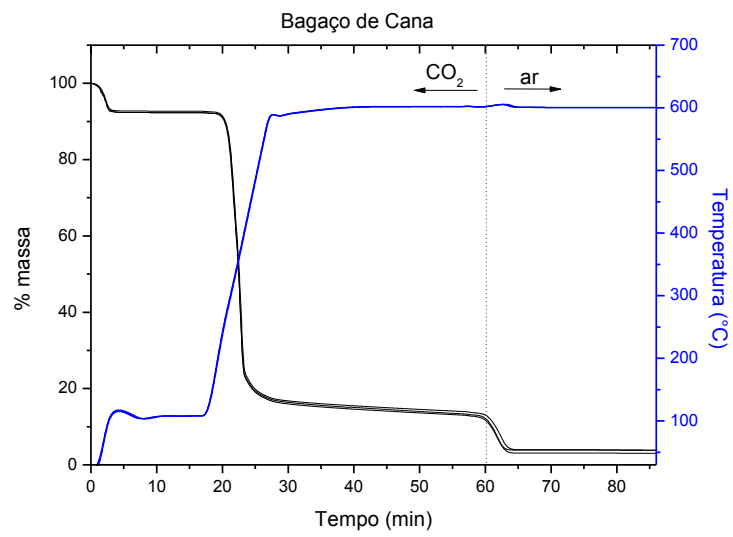
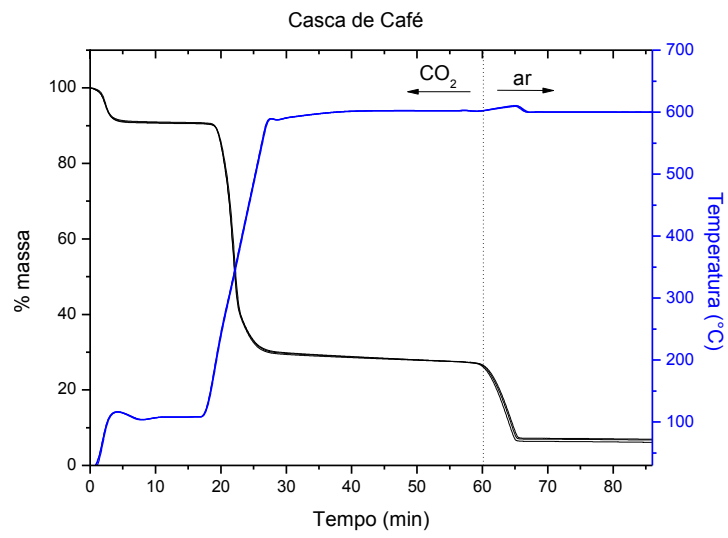
ZHANG, L.; XU, C. C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 969-982, 2010.

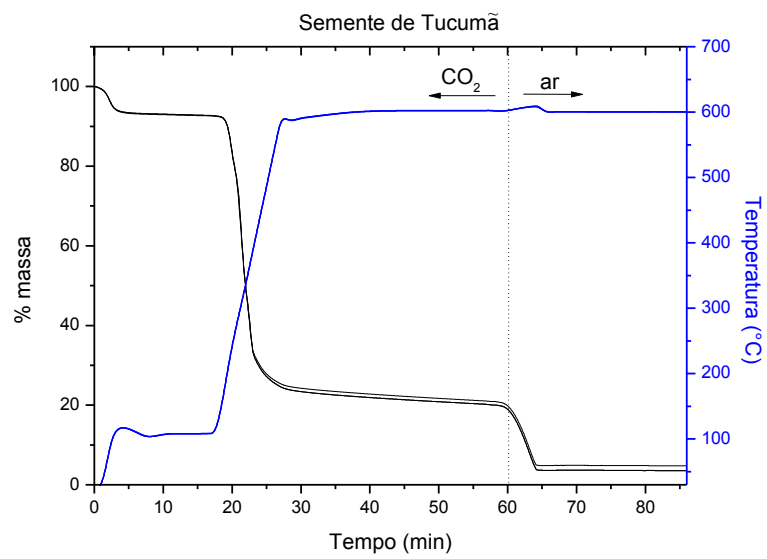
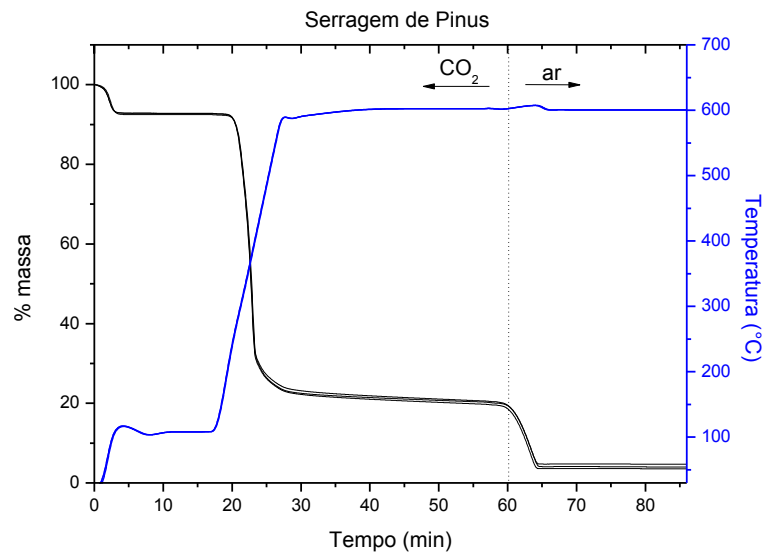
ZHAO, Y.; SUN, S.; TIAN, H.; QIAN, J.; SU, F.; LING, F. Characteristics of rice husk gasification in an entrained flow reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6040-6044, 2009.

7. Anexos

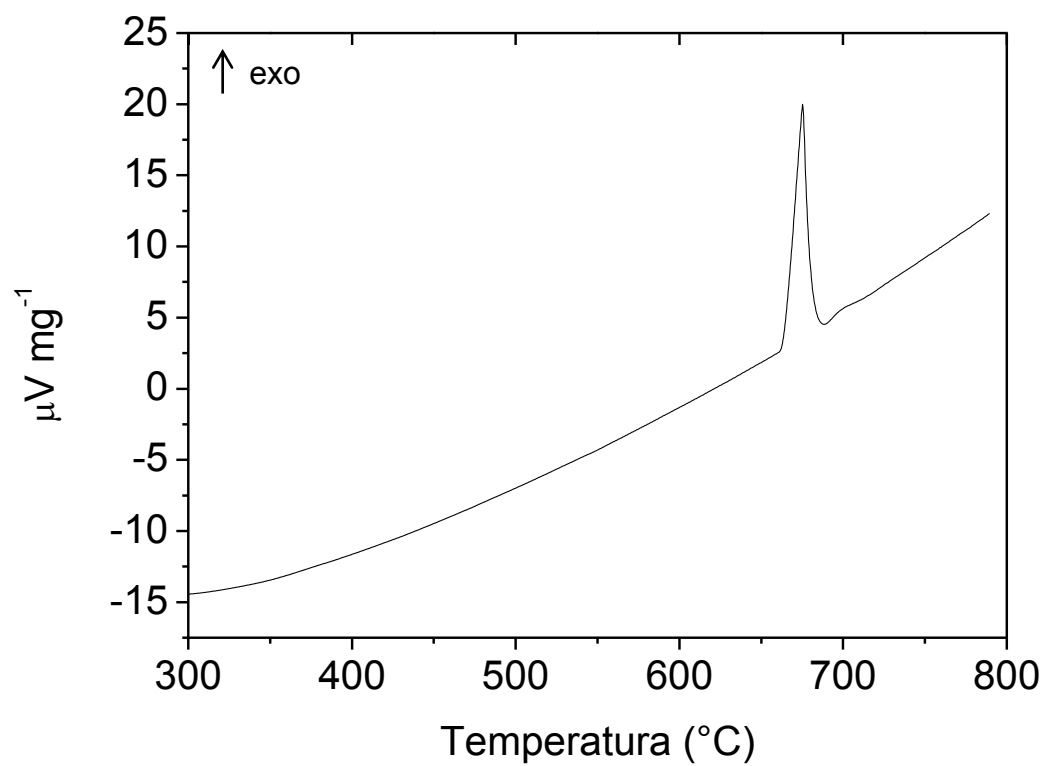
Anexo 1: Curvas termogravimétricas (TG) referente as análises imediata das amostras de biomassas.





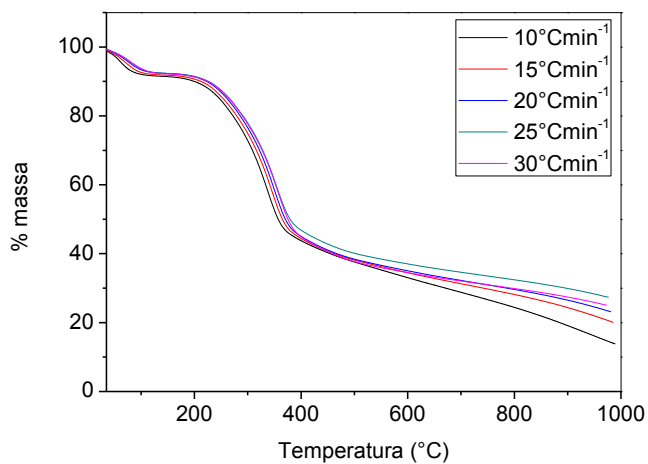


Anexo 2: Curva DTA do Alumínio

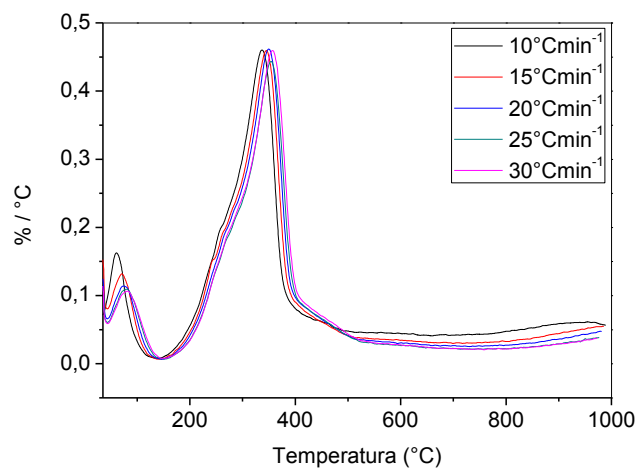


Anexo 3: Gráficos referentes ao estudo cinético em atmosfera inerte (N₂).

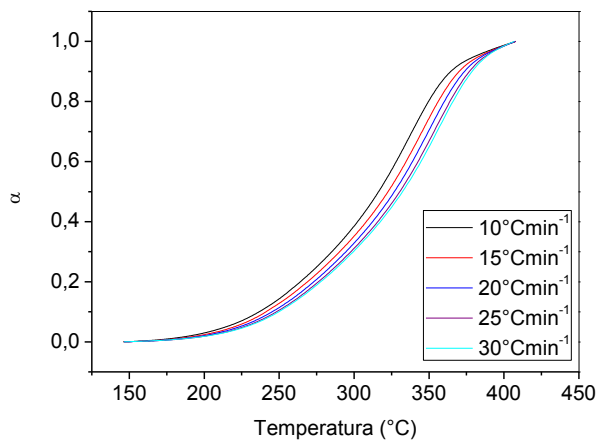
Casca de Amedoim



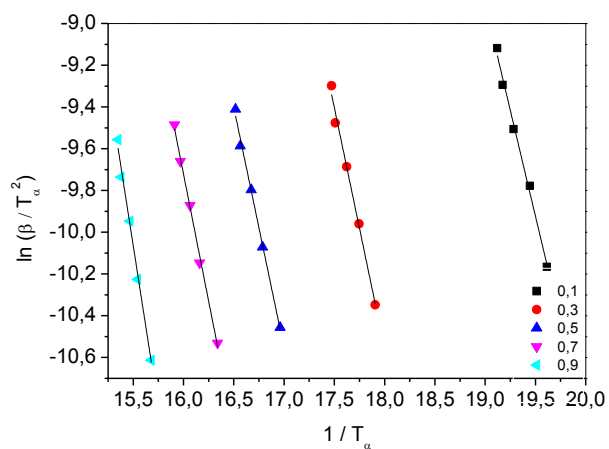
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG

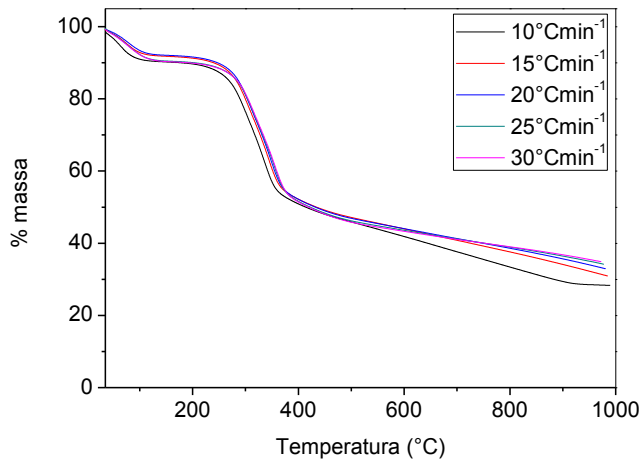


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

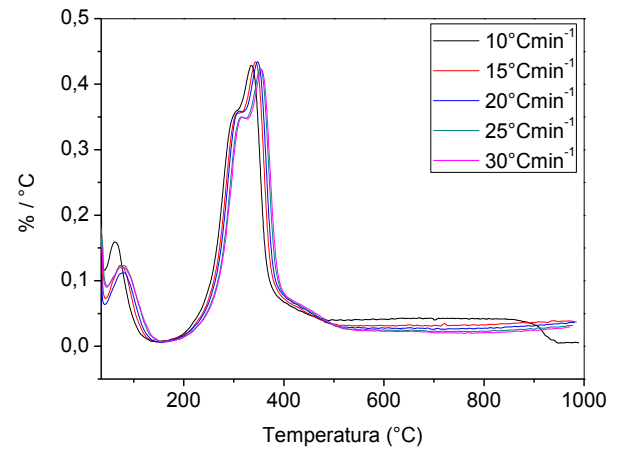


(D) Logaritmo da razão de aquecimento ($\ln(\beta)/T^2$) versus o inverso da temperatura (K)

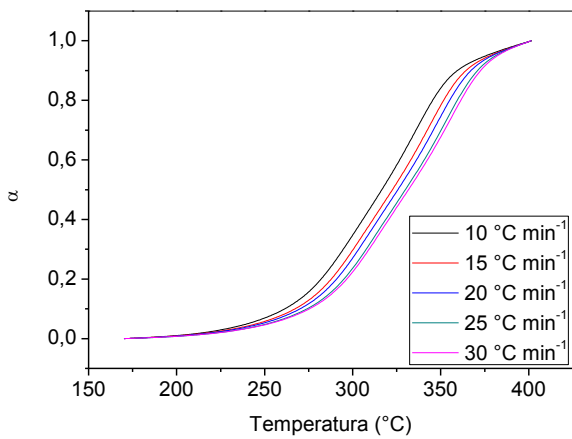
Casca de Arroz



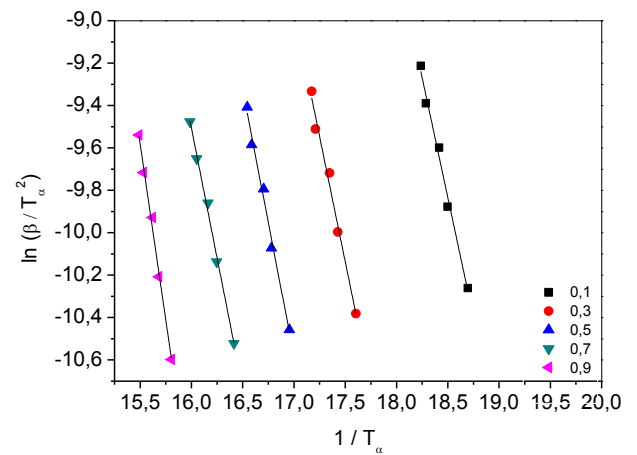
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG

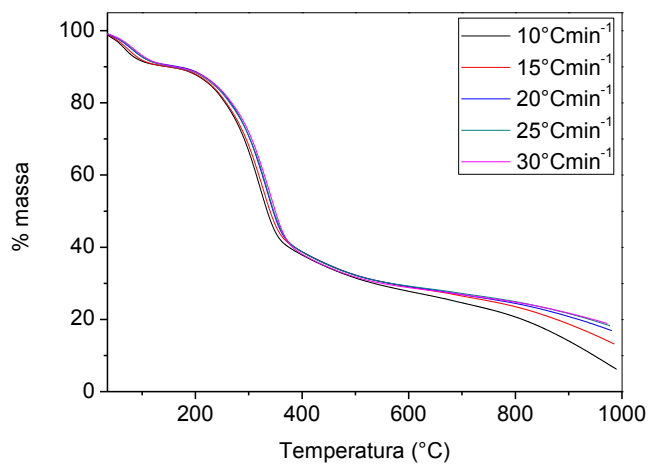


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

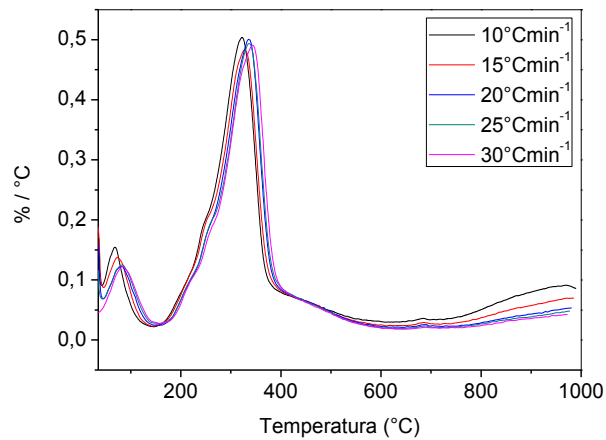


(D) Logaritmo da razão de aquecimento ($\ln\beta)/T^2$ versus o inverso da temperatura (K)

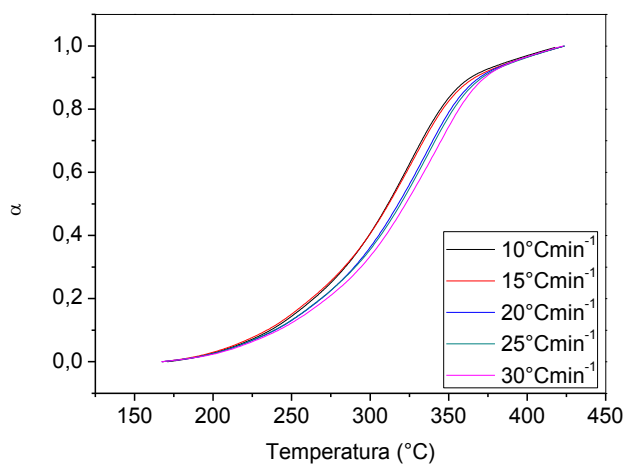
Casca de Café



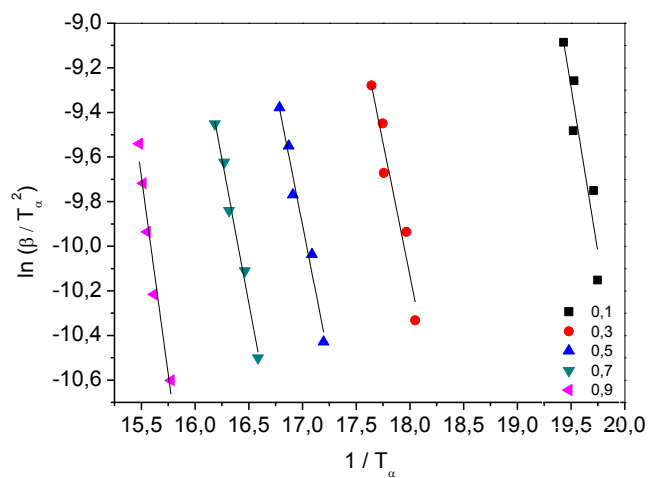
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG

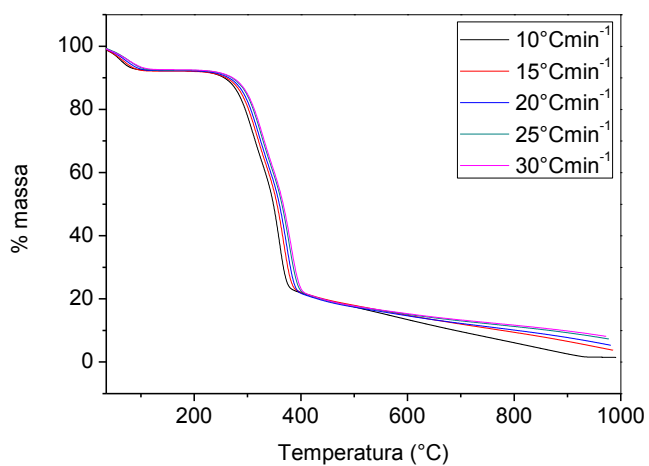


(C) Gráfico da conversão (α) *versus* Temperatura (°C)

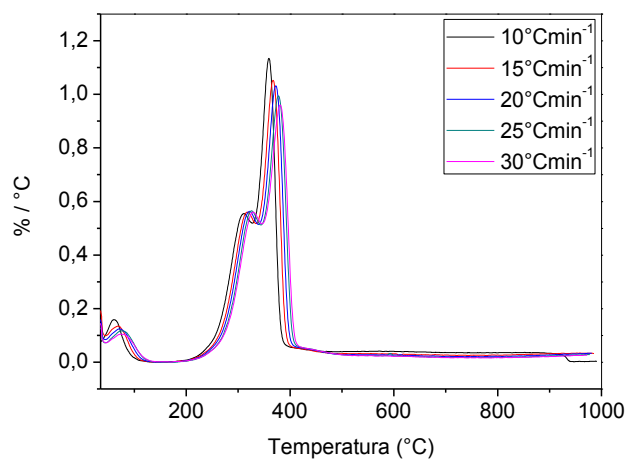


(D) Logaritmo da razão de aquecimento $\ln(\beta)/T_\alpha^2$ *versus* o inverso da temperatura (K)

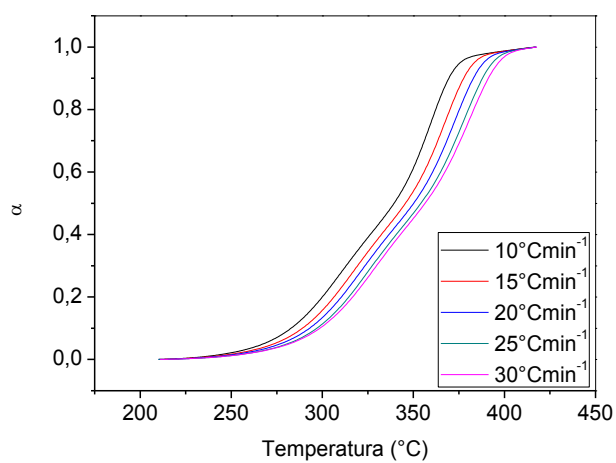
Bagaço de Cana



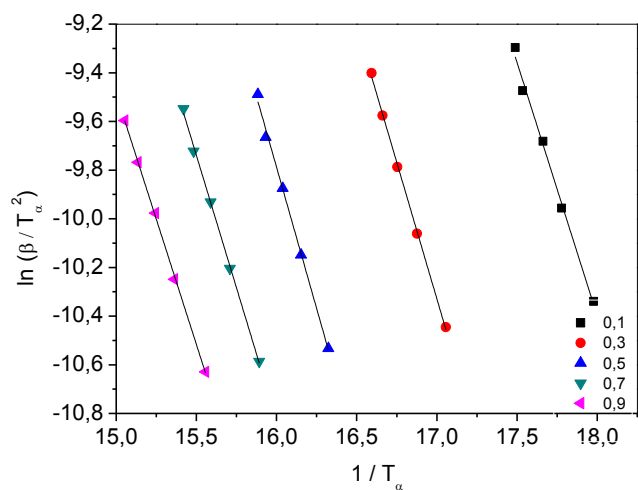
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG

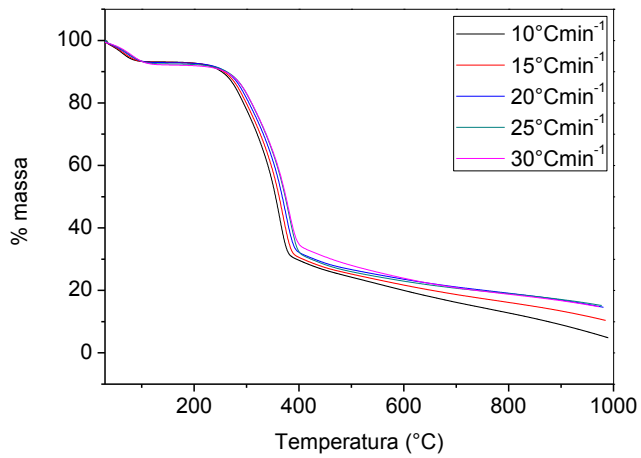


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

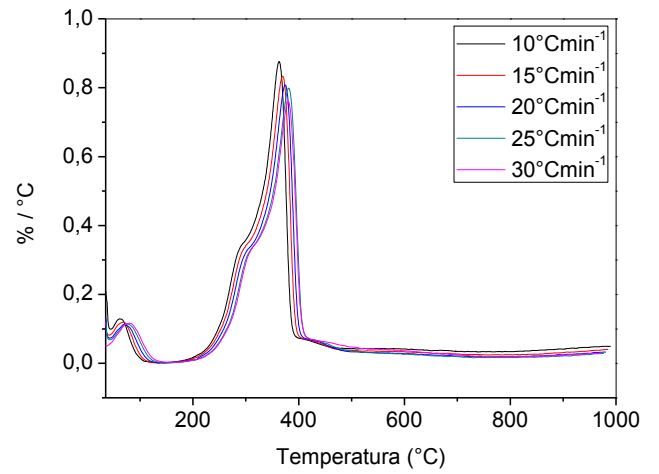


(D) Logaritmo da razão de aquecimento ($\ln\beta)/T^2$ versus o inverso da temperatura (K)

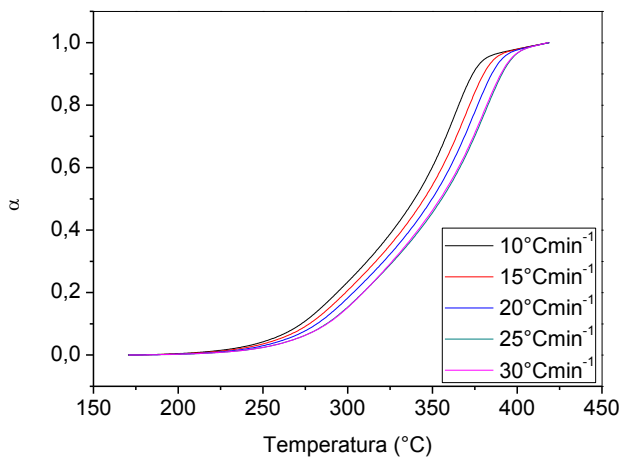
Serragem de Pinus



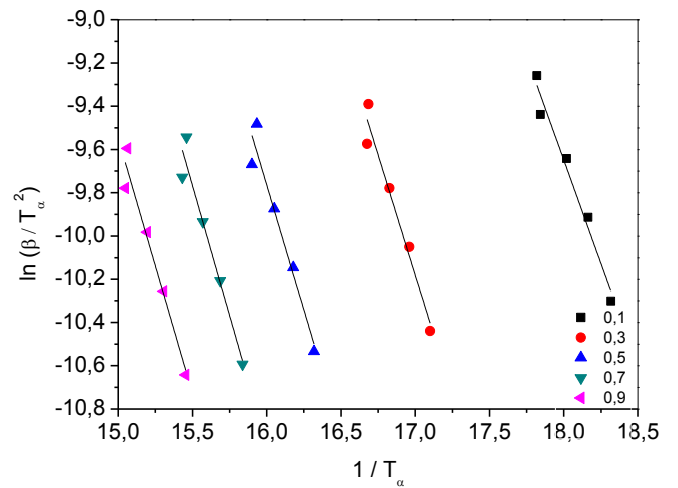
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG

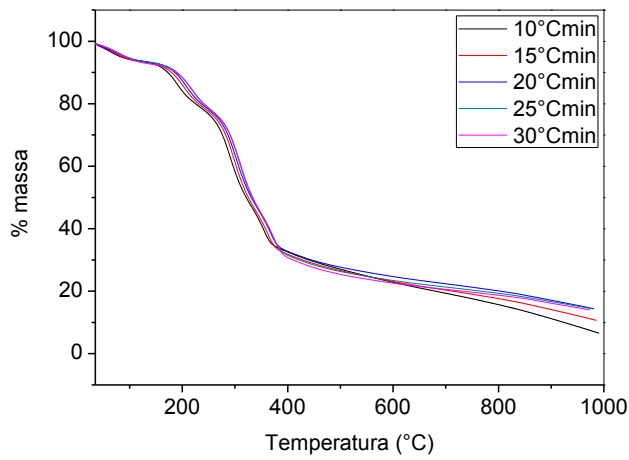


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

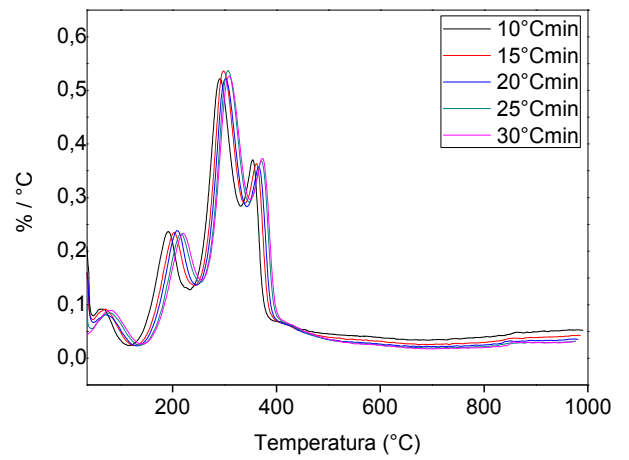


(D) Logaritmo da razão de aquecimento ($\ln\beta$)/ T^2 versus o inverso da temperatura (K)

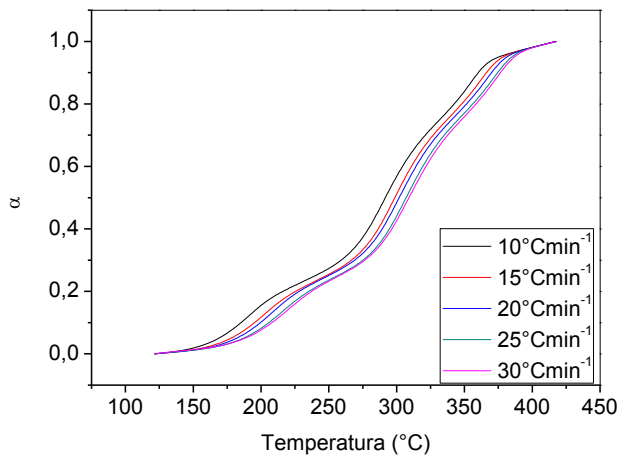
Semente de Tucumã



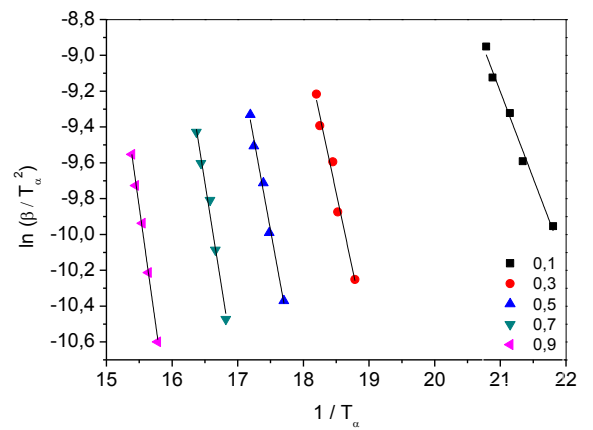
(A) Curvas TG



(B) Curvas DTG



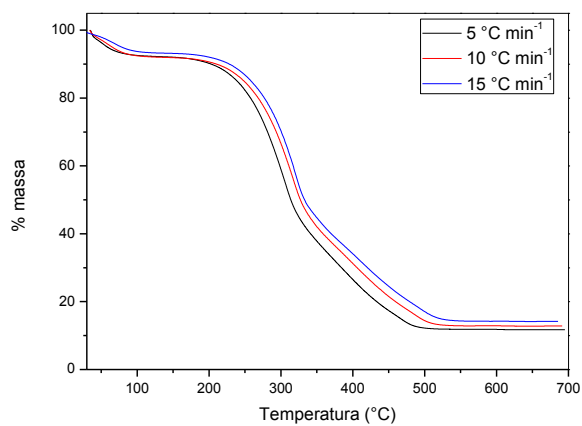
(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)



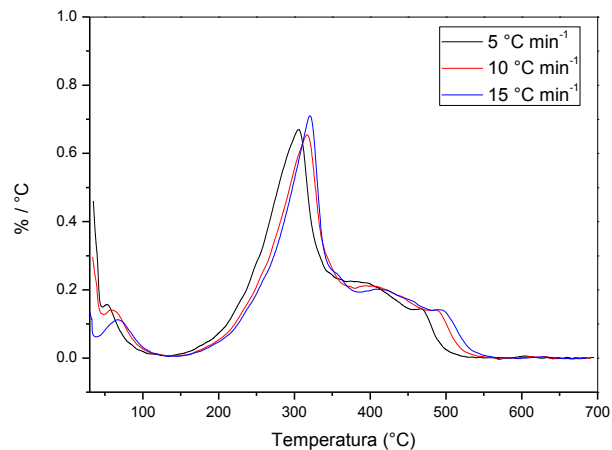
(D) Logaritmo da razão de aquecimento ($\ln\beta$)/ T^2 versus o inverso da temperatura (K)

Anexo 4: Gráficos referentes ao estudo cinético em atmosfera reativa (ar).

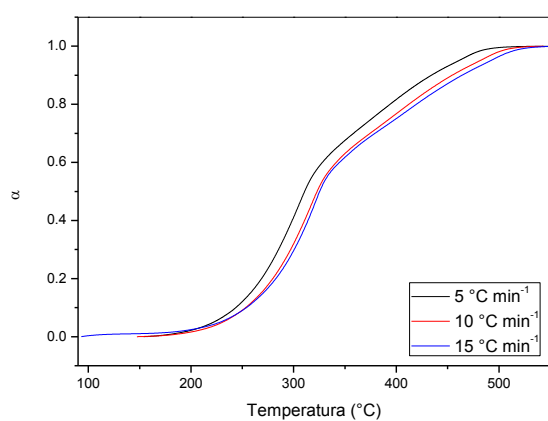
Casca de Amendoim



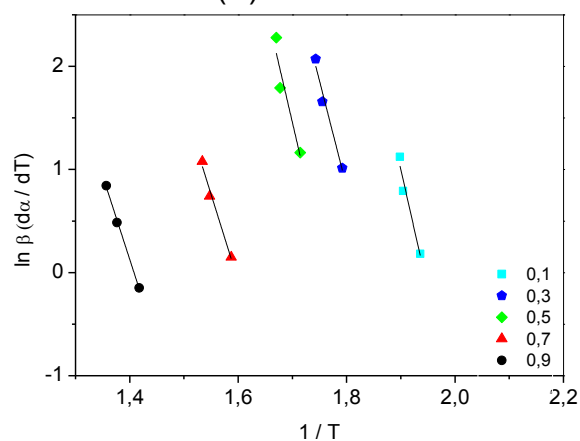
(A) Curva TG



(B) Curva DTG

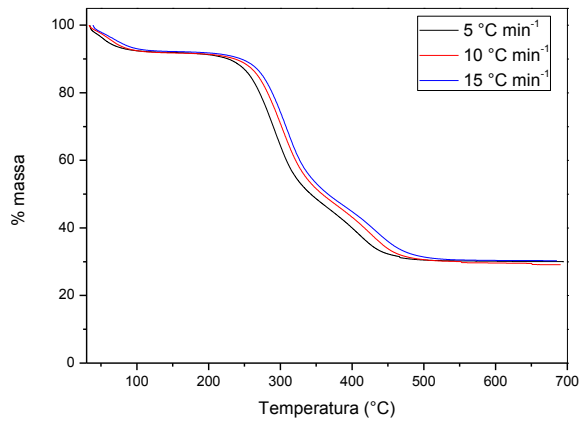


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

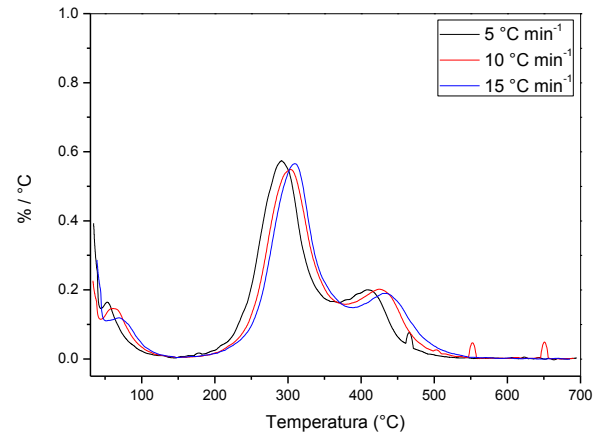


(D) Gráfico $\ln \beta (d\alpha/dT)$ versus Temperatura (°C)

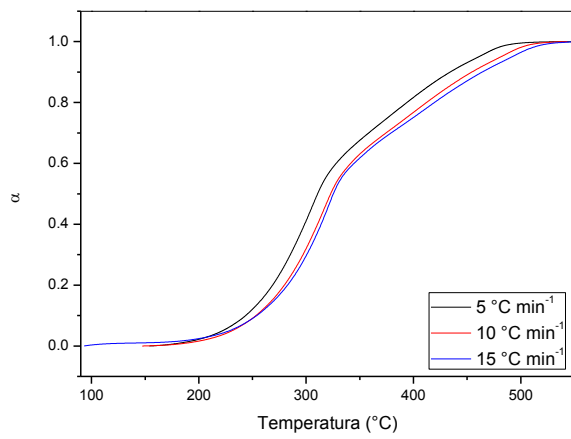
Casca de Arroz



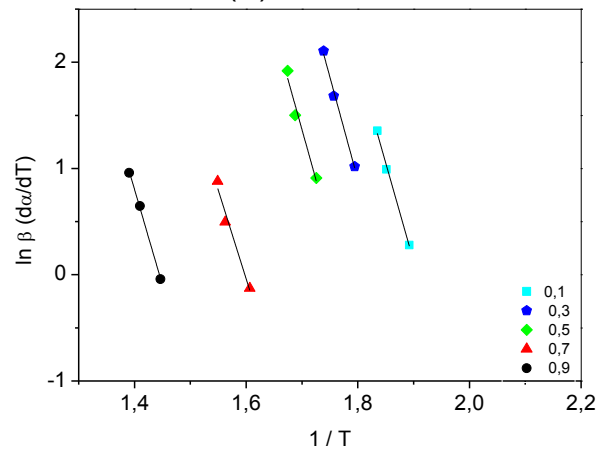
(A) Curva TG



(B) Curva DTG

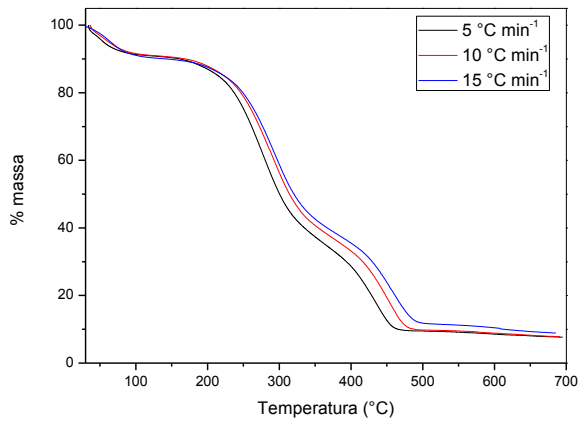


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

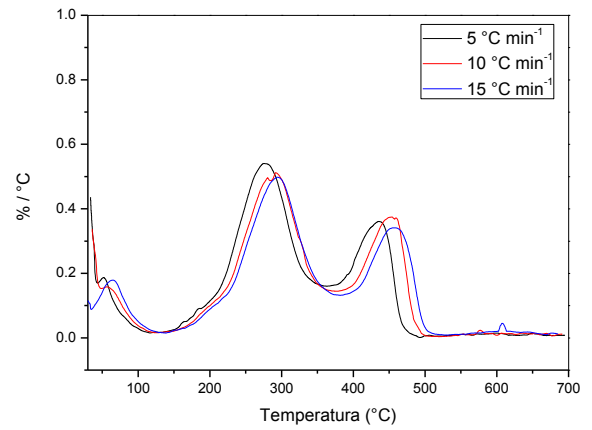


(D) Gráfico $\ln \beta$ (da/dT) versus Temperatura (°C)

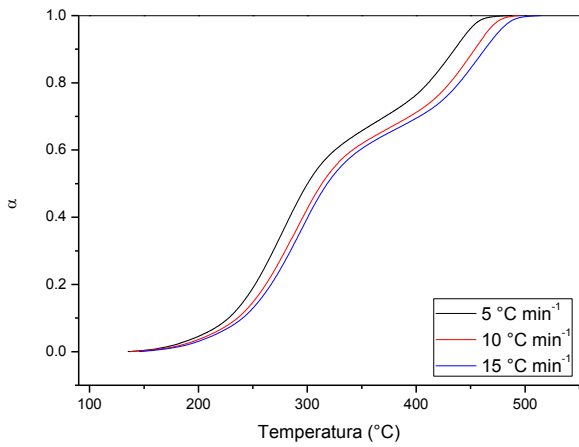
Casca de Café



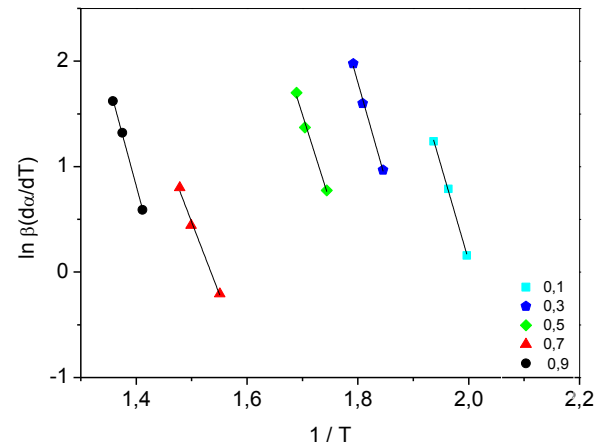
(A) Curva TG



(B) Curva DTG

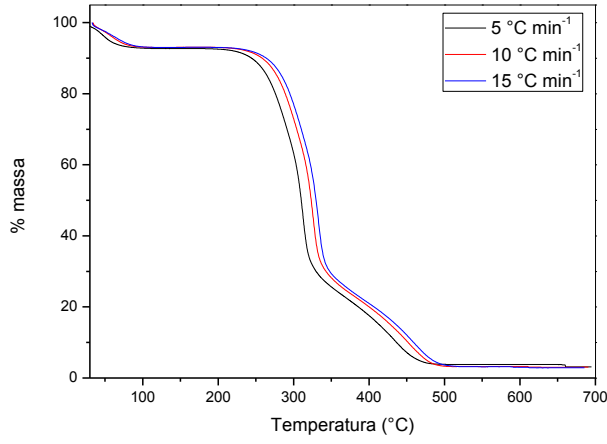


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

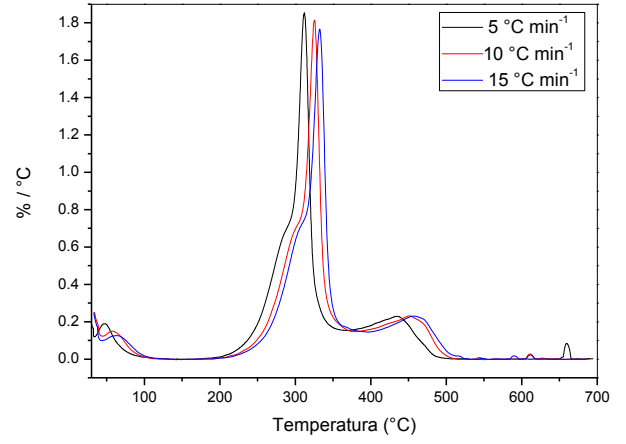


(D) Gráfico $\ln \beta (da/dT)$ versus Temperatura (°C)

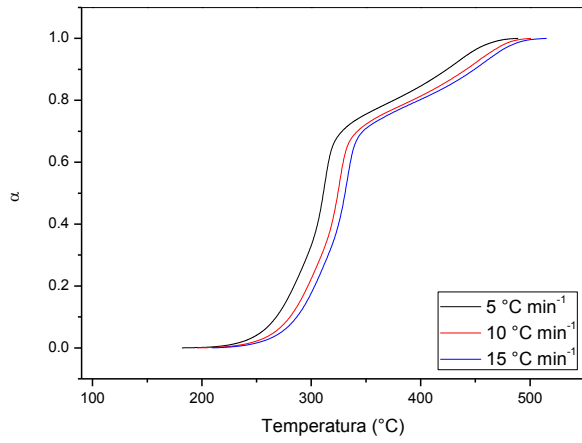
Bagaço de Cana



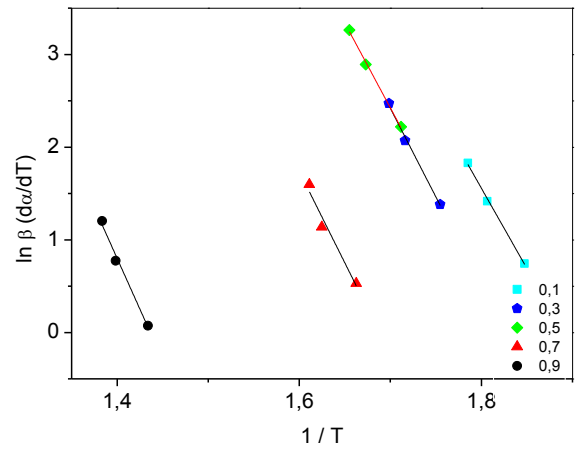
(a) Curva TG



(b) Curva DTG

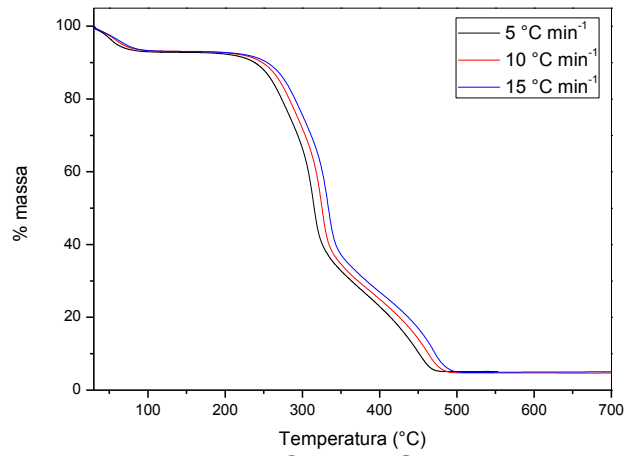


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)

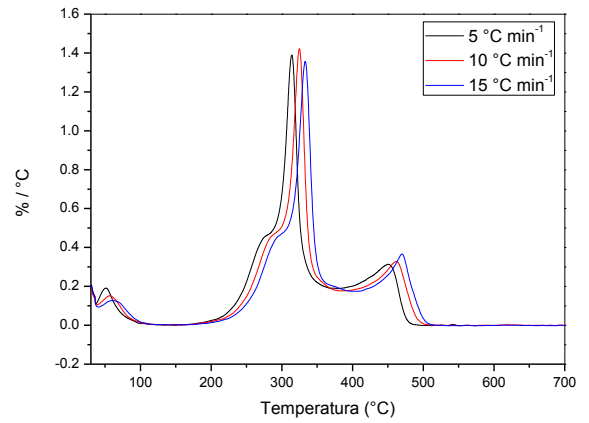


(D) Gráfico $\ln \beta (da/dt)$ versus Temperatura (°C)

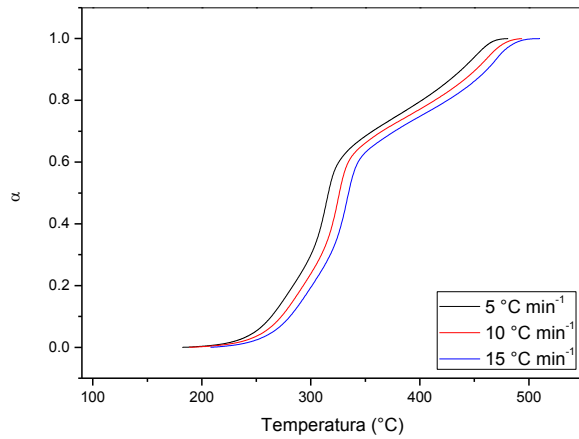
Serragem de Pinus



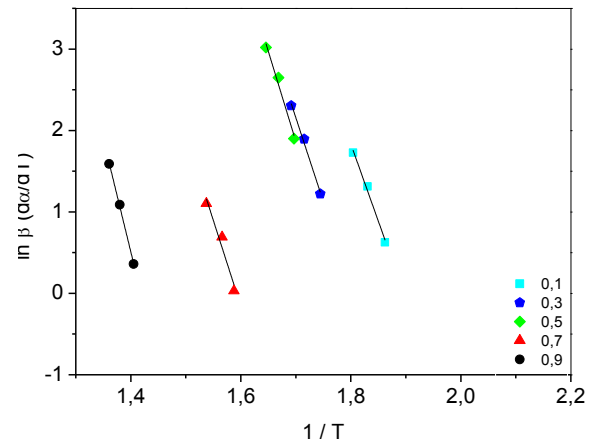
(A) Curva TG



(B) Curva DTG

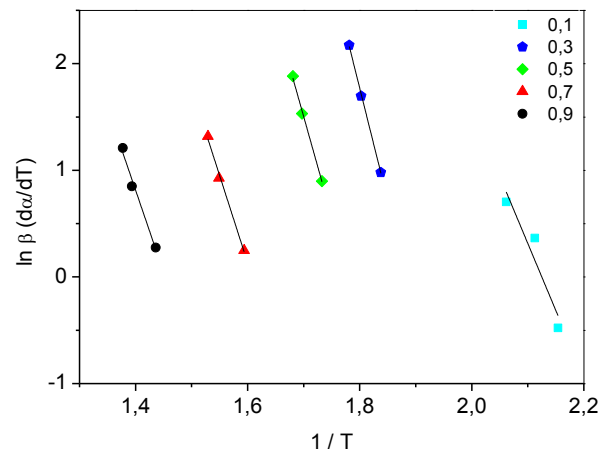
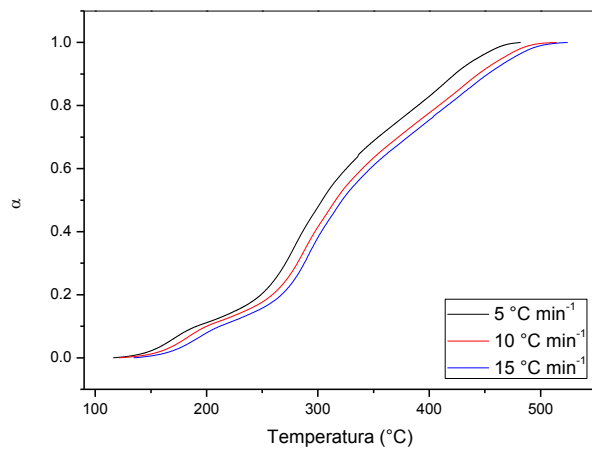
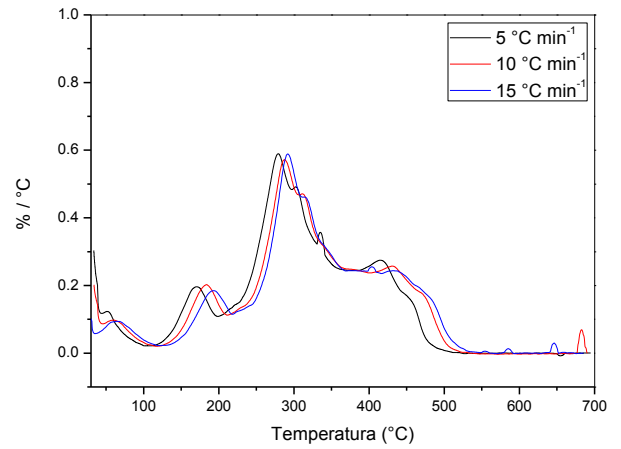
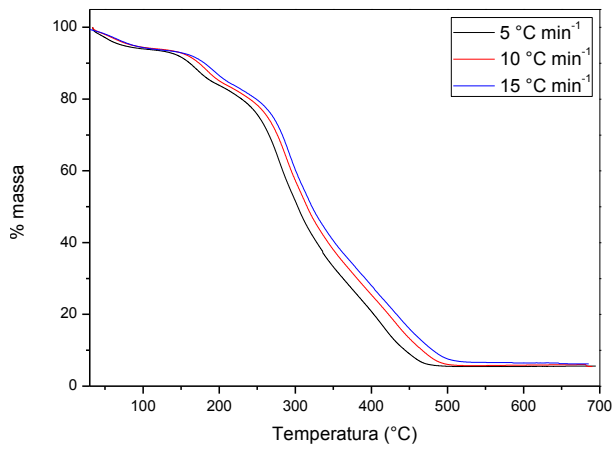


(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura (°C)



(D) Gráfico $\ln \beta$ ($d\alpha/dt$) versus Temperatura (°C)

Semente de Tucumã



(C) Gráfico da conversão (α) versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

(D) Gráfico $\ln \beta (d\alpha/dT)$ versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Anexo 5: Tabelas da conversão (α) e a Energia de ativação (kJ mol^{-1}) para os estudo cinético em atmosferas de nitrogênio.

Tabela 18: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 utilizando o Model Free Kinetics.

α	Biomassa	Casca de Amendoim (kJ mol^{-1})	Casca de Arroz (kJ mol^{-1})	Casca de Café (kJ mol^{-1})	Bagaço de Cana (kJ mol^{-1})	Serragem de Pinus (kJ mol^{-1})	Semente de Tucumã (kJ mol^{-1})
0,10		169	188	246	173	159	80
0,12		179	183	226	175	162	80
0,14		189	182	230	173	162	79
0,16		180	183	212	170	163	84
0,18		186	189	207	178	171	90
0,20		186	189	202	175	169	97
0,22		191	193	203	177	177	112
0,24		185	189	205	184	175	122
0,26		191	197	190	183	183	134
0,28		194	193	193	183	182	139
0,30		192	196	198	186	185	143
0,32		196	205	195	186	189	145
0,34		191	204	200	194	188	149
0,36		197	197	207	189	189	150
0,38		195	201	202	190	196	154
0,40		197	205	201	198	192	153
0,42		195	202	199	194	195	154
0,44		196	203	194	197	191	160
0,46		196	206	201	199	195	156
0,48		196	210	209	202	197	163
0,50		192	209	203	193	192	166
0,52		192	211	202	200	203	165
0,54		195	206	200	192	198	168
0,56		198	204	199	191	192	164
0,58		194	208	206	189	197	171
0,60		198	201	209	189	201	170
0,62		201	205	196	183	196	173
0,64		192	203	206	185	197	173
0,66		199	202	205	180	196	182
0,68		198	206	208	179	197	190
0,70		203	203	215	181	200	191
0,72		201	210	213	177	196	192
0,74		208	208	210	178	194	198
0,76		206	212	217	176	194	206
0,78		216	211	226	175	193	205
0,80		219	215	226	171	201	210
0,82		214	218	236	171	199	208
0,84		223	226	247	171	201	213

0,86	223	231	257	172	200	210
0,88	243	252	268	171	199	216
0,90	258	276	294	171	197	217
Média	199	206	214	183	189	159
Desvio Padrão	16	17	22	9	12	41

Tabela 19: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 utilizando Modelo de Friedman.

Biomassa α	Casca de Amendoim (kJ mol ⁻¹)	Casca de Arroz (kJ mol ⁻¹)	Casca de Café (kJ mol ⁻¹)	Bagaço de Cana (kJ mol ⁻¹)	Serragem de Pinus (kJ mol ⁻¹)	Semente de Tucumã (kJ mol ⁻¹)
0,10	177	183	249	171	159	80
0,15	186	188	220	174	171	95
0,20	189	193	213	179	192	129
0,25	186	197	206	183	187	151
0,30	192	203	210	191	196	155
0,35	194	215	209	205	199	164
0,40	188	205	213	203	204	168
0,45	207	212	222	209	230	197
0,50	187	200	206	188	201	173
0,55	192	207	205	180	203	184
0,60	194	195	215	171	209	182
0,65	20	212	210	162	199	198
0,70	205	214	233	157	198	208
0,75	216	220	259	156	199	220
0,80	237	228	279	161	199	217
0,85	261	284	306	164	205	219
0,90	332	377	504	168	212	240
Média	198	219	245	178	198	175
Desvio Padrão	59	46	73	17	15	44

Anexo 6: Tabelas da conversão (α) e a Energia de ativação (kJ mol^{-1}) para os estudo cinético em atmosferas de ar.

Tabela 20: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 utilizando o Model Free Kinetics.

α	Biomassa	Casca de Amendoim (kJ mol^{-1})	Casca de Arroz (kJ mol^{-1})	Casca de Café (kJ mol^{-1})	Bagaço de Cana (kJ mol^{-1})	Serragem de Pinus (kJ mol^{-1})	Semente de Tucumã (kJ mol^{-1})
0,10		164	150	176	139	152	91
0,12		163	150	176	139	152	102
0,14		163	151	169	139	154	112
0,16		162	150	172	141	158	117
0,18		161	156	168	144	158	128
0,20		163	154	168	146	161	131
0,22		164	155	166	149	163	138
0,24		163	156	165	149	164	143
0,26		163	160	162	151	169	149
0,28		164	159	164	151	165	152
0,30		166	160	164	153	168	156
0,32		164	163	162	152	168	163
0,34		166	164	161	152	171	164
0,36		171	165	160	154	170	168
0,38		172	160	161	156	165	166
0,40		174	163	162	155	166	168
0,42		179	165	163	153	170	165
0,44		181	164	162	155	167	164
0,46		185	165	160	155	169	165
0,48		184	167	159	153	171	167
0,50		188	166	156	152	168	167
0,52		188	165	156	152	170	162
0,54		188	161	151	150	169	154
0,56		182	159	146	155	172	150
0,58		178	155	143	154	178	148
0,60		173	154	135	154	185	147
0,62		165	149	129	156	184	146
0,64		164	148	123	155	184	139
0,66		162	149	117	159	175	131
0,68		157	144	113	160	173	130
0,70		152	144	114	165	171	130
0,72		149	142	117	159	173	132
0,74		147	142	122	156	177	134
0,76		145	140	133	156	174	139
0,78		146	141	138	156	173	142
0,80		146	144	143	158	172	143
0,82		145	146	147	157	175	145
0,84		145	149	152	159	178	146

0,86	144	150	153	161	182	146
0,88	143	151	157	165	188	145
0,90	143	152	160	168	198	141
Média	164	154	151	153	171	144
Desvio Padrão	14	08	18	07	09	18

Tabela 21: Energia de ativação em relação ao grau de conversão de 0,10 a 0,90 por Modelo de Friedman.

Biomassa α	Casca de Amendoim (kJ mol ⁻¹)	Casca de Arroz (kJ mol ⁻¹)	Casca de Café (kJ mol ⁻¹)	Bagaço de Cana (kJ mol ⁻¹)	Serragem de Pinus (kJ mol ⁻¹)	Semente de Tucumã (kJ mol ⁻¹)
0,10	194	154	150	144	158	104
0,15	169	158	159	151	162	122
0,20	165	159	157	156	171	146
0,25	165	167	154	160	172	165
0,30	171	160	153	159	171	175
0,35	179	167	157	156	172	173
0,40	184	166	154	153	172	163
0,45	206	156	142	186	191	147
0,50	188	156	138	152	184	155
0,55	173	145	127	155	186	139
0,60	154	139	113	161	221	141
0,65	153	141	101	162	168	103
0,70	140	139	114	164	175	136
0,75	138	141	154	156	172	147
0,80	140	150	159	158	175	149
0,85	133	158	165	167	195	145
0,90	135	150	162	182	230	128
Média	164	154	145	160	181	143
Desvio Padrão	22	10	19	10	19	21